



Etude du stockage à long terme de l'énergie solaire thermique par procédé d'absorption LiBr-H₂O pour le chauffage de l'habitat

Kokouvi Edem N'Tsoukpoe N'Tsoukpoe

► To cite this version:

Kokouvi Edem N'Tsoukpoe N'Tsoukpoe. Etude du stockage à long terme de l'énergie solaire thermique par procédé d'absorption LiBr-H₂O pour le chauffage de l'habitat. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENA005 . tel-00710249

HAL Id: tel-00710249

<https://theses.hal.science/tel-00710249>

Submitted on 20 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Énergétique et Génie des Procédés**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Kokouvi Edem N'TSOUKPOE

Thèse dirigée par **Lingai LUO** et
codirigée par **Nolwenn LE PIERRÈS**

préparée au sein du **Laboratoire LOCIE**
dans l'**École Doctorale SIDEO**

Étude du stockage à long terme de l'énergie solaire thermique par procédé d'absorption LiBr-H₂O pour le chauffage de l'habitat

Thèse soutenue publiquement le **19 mars 2012**,
devant le jury composé de :

M. Christophe MARVILLET

Professeur – CNAM (Paris)

Président, Rapporteur

Mme Nathalie MAZET

Directeur de recherche – PROMES CNRS (Perpignan)

Rapporteur

M. Yao AZOUMAH

Enseignant-chercheur – Institut 2iE (Ouagadougou)

Membre

M. Wim van HELDEN

Consultant – Renewable Heat B.V. (Schagen)

Membre

Mme Lingai LUO

Professeur – Université de Savoie (Le Bourget du Lac)

Membre

Mme Nolwenn LE PIERRÈS

Maître de conférences – Université de Savoie (Le Bourget du Lac)

Membre



À Thierry GOLDIN,

Technicien au LOCIE,

qui a donné toute sa vie au service de tous pour la recherche, dans un dévouement admirable

Homme rempli d'abnégation et d'amour du travail bien fait

Homme plein d'ingéniosité prompt à partager ses idées, prêt à aider au-delà de sa mission

Faire venir de l'esprit au réel, faire surgir du concept au concret : créer

« Tout homme est une histoire sacrée, l'homme est à l'image de Dieu »

Remerciements

« Pour qu'un enfant grandisse, il faut tout un village ». (Proverbe africain)

Il a effectivement fallu tout un « village » que ce travail parvienne à maturité. Parmi les innombrables personnes, qui m'ont aidé à achever ce travail, j'aimerais ici traduire ma profonde gratitude aux personnes suivantes :

Nolwenn LE PIERRES et Lingai LUO, mes deux directrices de thèses qui ont dirigé ce travail et lui ont accordé tout leur intérêt en mettant à ma disposition toutes leurs compétences scientifiques. Vous avez fait preuve de beaucoup de disponibilité, de patience et d'humanité. Je crois avoir été un des doctorants les mieux suivis.

Thierry GOLDIN, le « Laoda », à qui ce travail est dédié, pour sa participation à l'encadrement de cette thèse et au montage du prototype et ses qualités humaines ;

Fabien BRUYAT « le sorcier blanc », pour avoir assuré le volet acquisition des données et autres interventions ne relevant pas de ses missions, pendant la phase de test. C'est aussi l'occasion de nommer les autres techniciens du CEA-INES (Franck HALADJIAN, Nans MATHERON, Michel CHICHIGNOUD, Valérie BARENTIN) qui, d'une manière ou d'une autre, qui par un coup de main, qui par un coup de pied m'ont permis de réussir notamment la période des tests.

Les partenaires du projet PROSSIS : Armel GONDA, Philippe LANCEREAU, Denis MANGIN, Philippe MARTY, Christophe MARVILLET, Cédric PAULUS, Gwennyn TANGUY ; chacun a apporté à sa façon des éléments de réflexion qui m'ont été utiles dans ce travail. Je pense particulièrement à Gwennyn qui a été présente à différents moments du travail pour échanger sur divers aspects et faire le pont avec le CEA. C'est aussi le lieu de nommer M. Pierre ODRU, chargé de Mission Scientifique Stockage de l'Énergie pour le financement de cette thèse dans le cadre de l'ANR-Stock-E 2007.

Tous les membres permanents ou doctorants du LOCIE qui m'ont aidé, de différentes manières à travers des échanges d'idées. Chacun m'a apporté quelque chose. Entre autres, je pense aux déplacements du prototype : Benjamin DAVID, Laurent DEGERONIMI, Thierry GOLDIN, Madi KABORE, Jonathan OUTIN, Mickael RABOUILLE, Parfait TATSIDJODOUNG, Jerônimo VIDIGAL DUARTE SOUZA, Sébastien WULLENS, Guo XIAOFENG

Des doctorants qui travaillent sur le sujet du stockage à long terme avec qui j'ai eu à échanger : Liu HUI, Foivos MARIAS

De nombreux membres du personnel technique et administratif de l'université de Savoie :

Laurent DEGERONIMI (installation de l'instrumentation du prototype), Jonathan OUTIN (divers tests chimiques), Isabelle d'ERRICO (secrétaire LOCIE), Mireille SAUCE (secrétaire LOCIE), Marc DINTROUX, Nicole HENRIET, Michel

NABORNE, Olivier IUND, Lucille GAY (bibliothécaire), Sandrine NICOUD (contrat de travail et titres de séjour !), Valérie LEVIGOUREUX (prêt de matériel); Sébastien PORTIER, technicien de la CIAT avec qui j'ai correspondu dans le cadre de la réalisation du réacteur ;

La « Green Team » du laboratoire LCME : Nathalie KARDOS, Audrey HERNOUX, Yossouf TRAORE, qui m'ont accordé du temps sur des aspects relevant spécifiquement de la chimie;

Bernard FANGET du laboratoire EDYTEM, qui m'a approfondi la notion des plans d'expériences ;

Yao AZOUMAH, Meriem KELLOU et tout le personnel de l'Institut International d'ingénierie de l'eau et de l'environnement (2ie) pour leur soutien

Laurent LARIVIERE, « le magnétiseur » qui m'a montré des pistes dans la recherche des fuites d'air sur le prototype ;

Marc VIRET « le yaba blanc » et sa femme pour leur présence fraternelle et la relecture d'une partie de ce document ;

Nolwenn BOURY, mes oncles Grégoire et Benjamin TOVIAWOU pour la relecture de parties de ce document ;

Jean et Françoise SUSPENE, mes papi et mamie du Bourget qui m'ont adopté comme leur enfant ;

Yves et Sabine LEBIDEAU pour leur accompagnement à travers les « soirées africaines » ;

Les prêtres Louis DURET, Alfred OUEDRAOGO, Jérémie POGOROWA, Mgr Phillippe BALLOT, Bernard DUPRAZ, Jean-Claude BRUNETTI, Bernard PETREL pour leur soutien spirituel ;

P. Jean-Michel BERNIER, Sandrine LANGE, Viviane TAPSOBA et Jean-Sébastien LAURENT, ainsi que tous les membres du Cheminneuf à Chambéry ;

Denis BARET et Élisabeth VIRET, communauté de Sant'Edigio ;

Les amis du Centre Chrétien Universitaire de Chambéry (CCU) ;

Les paroissiens de Saint-Pierre du Lac pour leur soutien multiforme ;

Les amis avec qui nous avons partagé à la résidence universitaire : Abdoulaye BAH et Maïmouna DIALLO, Flora KEZA et Hamda DIAREH, Veronica PEREZ et Maria MICHALSKA, Felix MWAKA, Carlos MORENO et Carolina FLORES ;

Les « dames du CROUS » qui m'ont énormément facilité les conditions de logement pendant mes trois années : Norah LAURENT, Céline ZUCCALI, Patricia GONNET, Isabelle ROGER;

Les membres de l'association Échange-Sahel, qui m'ont associé à plusieurs de leurs activités, particulièrement je pense à la présidente Pascale ROUXEL ;

Mes amis en Afrique, ma promotion d'ingénieur avec qui nous sommes restés en réseau ;

Mon épouse, mes parents et beaux-parents, oncles, tantes...

Aux foules immenses d'anonymes qui m'ont porté dans la prière.

Résumé

Le stockage de l'énergie solaire thermique s'avère aujourd'hui nécessaire si on veut atteindre une meilleure efficacité et une utilisation à grande échelle de cette ressource. Le stockage sous forme de potentiel chimique se révèle être adapté au stockage de chaleur sur le long terme (cycles saisonniers ou pluriannuels) parce qu'il présente les moindres pertes thermiques par rapport au stockage sensible ou latent. Malgré les avancées significatives faites ces dernières années dans ce domaine, il n'existe pas aujourd'hui de système achevé dédié à ce type de stockage. Le but du présent travail est de démontrer la faisabilité d'un procédé de stockage de chaleur solaire à long terme par absorption pour le chauffage des bâtiments. La chaleur est stockée en été grâce à la désorption et restituée en hiver à travers l'absorption. Une analyse multicritère portant des couples de sorption possibles a permis d'identifier le couple $\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$ pour la démonstration de faisabilité du concept. Il a été montré que la cristallisation d'une partie de la solution permet de multiplier par trois la densité de stockage énergétique et donc d'améliorer la compétitivité du procédé. Un modèle dynamique a été développé pour dimensionner et simuler les performances du système sous différentes conditions opératoires. De nombreuses simulations paramétriques ont permis de discuter de l'influence de différents paramètres et aspects du contrôle du procédé. Cela a donné lieu à la conception et au dimensionnement d'un prototype de démonstration capable de stocker 8 kWh de chaleur et de produire une puissance moyenne de chauffage de 1 kW. Ce prototype a été construit et expérimenté en fonctionnement statique et dynamique sur un banc d'essai, dans des conditions compatibles avec une installation solaire domestique. La faisabilité de la charge du procédé a ainsi été démontrée. L'absorption durant la phase de décharge est effective bien que des problèmes, dus notamment à une conception inadaptée de l'absorbeur, n'ont pas permis d'assurer la restitution de la chaleur. Différents aspects tels que la stratification et la circulation de la solution dans son réservoir ont également été abordés. La confrontation du modèle et des résultats expérimentaux a ainsi été réalisée et discutée.

Mots clés : sorption, absorption, stockage thermochimique, stockage solaire thermique, stockage intersaisonnier, stockage à long terme, systèmes et procédés énergétiques, efficacité énergétique, bromure de lithium/eau, cristallisation, modélisation dynamique, simulation dynamique, prototype, expérimentation, énergie solaire, chauffage.

Abstract

Energy storage is a key component to improve the efficiency of energy systems, especially when the energy source is intermittent, such as solar energy. Heat storage systems based on sorption processes are relevant in case of long-term storage (seasonal or pluriannual storage) because of their acceptable heat losses. Even though considerable breakthroughs have been made in the past decades, there is no mature long-term sorption heat storage yet. The aim of this work is to demonstrate the feasibility of a long term solar thermal storage by absorption for building space heating. Solar heat is stored in summer using desorption process and released in winter via absorption. A multicriteria analysis on various possible absorption couples leads to the choice of LiBr–H₂O as storage media for the concept feasibility demonstration. It has been shown that crystallisation in the solution storage tank can increase the storage density by three times and therefore, is relevant for the process competitiveness. A dynamic model has been developed for the system design and simulations under various operating conditions were performed. A lot of parametric simulations are used to investigate the influence of certain parameters and controls aspects. This helps designing a demonstrative prototype that can store 8 kWh of heat and can produce a heating power of 1 kW. The prototype has been built and tested on a test bed in static and dynamic operating conditions that are compatible with domestic solar thermal plants. The charging process has been proved successful. Absorption during discharging phase is also verified. However, some problems related to the absorber design have not made possible to observe the heat release as expected. Various aspects such as stratification and circulation in the solution storage tank have also been addressed. The model comparison with experimental result is then performed and discussed.

Keywords : sorption, absorption, thermochemical storage, solar thermal storage, seasonal storage, long-term storage, energy systems and processes, energy efficiency, lithium bromide/water, crystallisation, dynamic modelling, dynamic simulation, prototype, experiments, solar energy, heating.

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vi
Table des matières	vii
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xvi
Nomenclature	xviii
 INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	 1
I. Contexte	2
II. Le stockage par sorption et par voie thermochimique	3
II.1 Terminologie.....	3
II.2 Principaux défis et critères de sélection du système de stockage de chaleur...	5
II.3 État de l'art.....	7
II.3.1 SCSS par physisorption.....	9
II.3.1.1 Gel de silice—H ₂ O	9
II.3.1.2 Zéolithes—H ₂ O	10
II.3.1.3 Charbon actif-Méthanol	12
II.3.2 SCSS par chimisorption	12
II.3.2.1 MgSO ₄ · 7H ₂ O	12
II.3.2.2 MgCl ₂ · 6H ₂ O	13
II.3.2.3 CuSO ₄ · 5H ₂ O.....	14
II.3.2.4 Ca(OH) ₂	14
II.3.2.5 CaCO ₃	14
II.3.2.6 Na ₂ S· 9H ₂ O et Na ₂ S· 5H ₂ O.....	14
II.3.2.7 SrBr ₂ · 6H ₂ O.....	15
II.3.2.8 CaCl ₂ et ses hydrates.....	15
II.3.2.9 KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	16
II.3.2.10 Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	16
II.3.3 SSCS par absorption	16
II.3.3.1 NaOH—H ₂ O.....	16
II.3.3.2 LiCl—H ₂ O	18
II.3.3.3 CaCl ₂ —H ₂ O.....	19
II.4 Point sur l'étude bibliographique	20
III. Objectifs de la thèse, enjeux scientifiques et technologiques	26
Références	28
 Chapitre 1 PRÉSENTATION ET ANALYSE PRÉLIMINAIRE DU PROCÉDÉ.....	 33
I. Présentation du procédé envisagé	34
I.1 Principe de fonctionnement du procédé.....	34
I.2 Configuration du procédé : choix des composants	35

II.	Choix du couple d'absorption	39
III.	Définition du cycle annuel de stockage avec le LiBr–H ₂ O	42
IV.	Dimensionnement statique du procédé	45
IV.1	Éléments d'analyse préliminaire du procédé.....	45
IV.1.1	Pertes de circulation	45
IV.1.2	Rendement	46
IV.1.3	La densité de stockage	46
IV.1.4	Ratio de cristallisation et concentration en LiBr	47
IV.2	Hypothèses de dimensionnement	48
IV.3	Dimensionnement statique du procédé.....	49
IV.3.1	Cas d'un stockage sans cristallisation	49
IV.3.2	Cas d'un stockage avec cristallisation	51
	Références	54
Chapitre 2 MODÉLISATION ET SIMULATION DYNAMIQUE DU PROCÉDÉ		55
I.	Modélisation du système de stockage	56
I.1	Capteurs solaires	56
I.2	Générateur	57
I.3	Condenseur/évaporateur	58
I.4	Réservoir de solution	59
I.5	Réservoir d'eau	59
I.6	Tubes de liaison.....	59
I.7	Pompes	60
II.	Simulation dynamique du système de stockage.....	61
II.1	Paramètres et hypothèses des simulations.....	61
II.1.1	Les besoins de chauffage.....	61
II.1.2	Environnement: dissipateur thermique/ source de chaleur basse température	61
II.1.3	L'installation solaire thermique	62
II.1.4	Les autres composants du système.....	62
II.2	Évolution dynamique du système	63
II.3	Simulations paramétriques	65
II.3.1	Influence des paramètres de conception	65
II.3.1.1	Dimension des échangeurs de chaleur	65
II.3.1.2	Température minimale d'alimentation du désorbeur	66
II.3.1.3	Le débit de solution en période de charge	69
II.3.1.4	Débit de solution en période de décharge	70
II.3.1.5	Débit des caloporteurs.....	72
II.3.1.6	Facteur d'équilibre	74
II.3.1.7	Utilisation d'un échangeur de solution	74
II.3.2	Influence des conditions opératoires	76
II.3.2.1	Température environnante des réservoirs de stockage.....	76

II.3.2.2	Ratio maximal de cristallisation	76
II.3.2.3	Température moyenne du caloporteur (chauffage)	77
II.3.2.4	Puissance nécessaire au chauffage	78
III.	Bilan de l'étude paramétrique	79
	Références	80
Chapitre 3 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU PROCÉDÉ		83
I.	Conception du prototype	84
I.1	Les échangeurs de chaleur et de masse	85
I.2	Le réservoir de stockage de solution et le réservoir de stockage d'eau	88
I.3	Les modules thermiques	90
I.4	Les pompes de circulation	90
I.5	L'instrumentation	90
I.5.1	Mesure de niveau	90
I.5.2	Débitmètre massique à effet Coriolis	92
I.5.3	Débitmètre volumique	93
I.5.4	Sonde de température	93
I.5.5	Sonde de pression	93
I.6	Sécurité	93
I.7	Montage du prototype	94
II.	Protocole expérimental	95
II.1	Conception des expériences	95
II.1.1	Tests en régime statique sans cristallisation	95
II.1.2	Test en dynamique	97
II.1.3	Test en régime statique avec cristallisation	97
II.2	Chargement du procédé	98
II.3	Conduite des tests : présentation générale	98
III.	Résultats expérimentaux	103
III.1	Résultats durant les tests de charge	103
III.1.1	Résultats d'un test en régime statique : test n°6	103
III.1.1.1	Transfert de matière	104
III.1.1.2	Transferts de chaleur	105
III.1.1.3	Conditions de pression et facteur d'équilibre	107
III.1.1.4	Bilans thermiques	109
III.1.2	Test de charge en dynamique	111
III.1.2.1	Transfert de matière	113
III.1.2.2	Transfert de chaleur	114
III.1.2.3	Bilans thermiques	116
III.1.2.4	Conditions de pression et facteur d'équilibre	118
III.1.3	Récapitulatif et comparaison des différents tests en désorption	119
III.1.3.1	La masse d'eau désorbée	119
III.1.3.2	Transfert de chaleur dans le désorbeur	121

III.1.3.3	Facteur d'équilibre	122
III.2	Résultats durant les tests de décharge	123
III.2.1	Résultats d'un test préliminaire avec le prototype initial	123
III.2.2	Résultats de deux tests de décharge en régime statique : test n°12 & 9 125	
III.2.2.1	Transfert de matière.....	125
III.2.2.2	Transfert de chaleur	128
III.2.3	Tests avec un additif d'intensification du transfert de masse et de chaleur 130	
III.2.3.1	Fondements de la démarche	130
III.2.3.2	Résultat des tests avec l'additif 2EH.....	130
III.2.4	Augmentation de la température autour du réservoir de solution	132
III.2.5	Récapitulatif et comparaison des tests en décharge	133
III.2.5.1	Transfert de chaleur dans l'absorbeur	133
III.2.5.2	Masse d'eau absorbée	133
III.2.5.3	Facteur d'équilibre	133
III.3	Autres observations : corrosion, cristallisation, circulation, dispersion et stratification dans le réservoir de solution.....	135
III.4	Conclusion de l'étude expérimentale	135
	Références	139
Chapitre 4	COMPARAISON EXPÉRIMENTALE DE LA MODÉLISATION DU PROCÉDÉ.....	141
I.	Amélioration du modèle	142
II.	Comparaison expérimentale du modèle	144
II.1	Confrontation du modèle avec les tests de charge	144
II.1.1	Évaluation et identification des paramètres	144
II.1.2	Comparaison du modèle avec l'expérience.....	145
II.1.2.1	Test de charge statique n°6	145
II.1.2.2	Test de charge statique n°3	148
II.1.2.3	Test de charge dynamique n°17.....	150
II.2	Confrontation du modèle avec les tests de décharge.....	152
III.	Conclusions sur la confrontation du modèle avec l'expérience et perspectives d'amélioration	153
III.1	Coefficient d'échange thermique des échangeurs	153
III.2	Réservoir de solution	156
III.3	Facteur d'équilibre	157
III.4	Autres aspects intrinsèques au prototype.....	157
	Références	158
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	159
	Conclusion générale	160
	Perspectives	162

ANNEXES	165
Annexe A : Exemple de situation où la configuration compacte ne peut pas s'appliquer dans le stockage	166
Annexe B. Propriétés de l'eau et du couple LiBr-H ₂ O	167
Annexe C. Modélisation dynamique : quelques détails de calcul.....	171
Annexe D. Algorigramme du code de calcul	173
Annexe E. Plans et coupes du réacteur et des échangeurs de chaleur et de masse	180
Annexe F. Dimensionnement des échangeurs de chaleur et de masse.....	184
Annexe G. Montage du prototype	191
Annexe H. Qualité du bromure de lithium utilisé	194
Annexe I. Exploitation des résultats expérimentaux	195
Annexe J. Calcul des paramètres utilisés dans la validation expérimentale	218

Liste des figures

Figure i- 1. Les différents modes de stockage de la chaleur solaire intersaisonnier.	2
Figure i- 2. Classification du stockage chimique et du stockage par sorption.....	3
Figure i- 3. (a) Réacteur séparé et (b) Réacteur intégré (schéma adapté à partir de ..	6
Figure i- 4. Principe d'un système fermé de stockage par adsorption	9
Figure i- 5. Système de stockage par adsorption sur un réseau de chauffage urbain à Munich	11
Figure i- 6. Principe d'un système ouvert de stockage par adsorption.	12
Figure i- 7. Principe d'un système fermé de stockage par absorption	17
Figure i- 8. Principe du système fermé d'absorption à double-étages	17
Figure i- 9. Schéma d'une unité du TCA	18
Figure 1- 1. Schéma du système de stockage de chaleur solaire par absorption.	34
Figure 1- 2. Différentes configurations envisageables pour le procédé de stockage par absorption.....	36
Figure 1- 3. Schéma du système de stockage de chaleur solaire par absorption.	42
Figure 1- 4. Cycle annuel thermodynamique du procédé de stockage de chaleur sur le diagramme de Dühring du LiBr–H ₂ O.	42
Figure 1- 5. Comparaison des contributions de la chaleur de désorption entre une machine à absorption classique LiBr–H ₂ O et un procédé de stockage de chaleur par absorption dans les mêmes conditions opératoires.	45
Figure 1- 6. Cycles comparés d'une machine à de réfrigération à absorption et du procédé de stockage.	46
Figure 1- 7. Solubilité du LiBr dans la littérature et d'après les tests effectués dans le cadre du projet PROSSIS	48
Figure 1- 8. Cycle du stockage sans cristallisation.....	49
Figure 1- 9. Éléments du bilan thermique et de masse concernant le générateur.	50
Figure 1- 10. Densité de stockage du LiBr en fonction de la température d'absorption (calcul statique).....	51
Figure 1- 11. Cycle du stockage avec cristallisation $r = 33\%$	52
Figure 2- 1. Schéma de repérage des principales notations utilisées dans la modélisation.....	56
Figure 2- 2. Évolution des masses et concentration dans les réservoirs de stockage. .	63
Figure 2- 3. Températures et puissance échangée au désorbeur durant trois jours en période de charge.....	64
Figure 2- 4. Températures et puissance échangée à l'absorbeur durant trois jours en période de décharge.	64
Figure 2- 5. Effet des coefficients globaux de transfert thermique sur les performances du système.....	66
Figure 2- 6. Intérêt de la définition d'une température minimale du caloporteur en phase de charge.	66

Figure 2- 7. Température dans le désorbeur et masse d'eau désorbée pour différentes valeurs de la température seuil (22-24 avril).	68
Figure 2- 8. Température à la sortie du désorbeur et masse d'eau désorbée sur une période de trois jours de charge pour différents débits de solution (22-24 avril).	70
Figure 2- 9. Température et concentration à la sortie de l'absorbeur et masse d'eau disponible sur une période de trois jours de décharge pour différents débits de solution (10-12 décembre).....	71
Figure 2- 10. Influence des débits dans les circuits externes du procédé.....	73
Figure 2- 11. Insertion d'un échangeur de solution entre le générateur et le réservoir de solution.	75
Figure 2- 12. Impact de la température environnante des réservoirs de stockage sur la densité de stockage.	76
Figure 2- 13a. Effet du ratio maximal de cristallisation et de la température moyenne du caloporteur sur la densité de stockage.	77
Figure 2- 13b. Effet du ratio maximal de cristallisation et de la température moyenne du caloporteur sur le volume et la masse nécessaires pour le stockage pour un besoin de 1800 kWh.....	77
Figure 3- 1. Schéma du prototype de stockage de chaleur solaire par le LiBr.	85
Figure 3- 2. Le réacteur.	86
Figure 3- 3. Principe de fonctionnement d'un échangeur.....	87
Figure 3- 4. Le réservoir d'eau entouré du serpentin en cuivre (avant la mise en place de l'isolant).....	88
Figure 3- 5. Illustration de la méthode de prélèvement dans le réservoir de solution.....	89
Figure 3- 6. Modèle de mesure de niveau capacitif utilisé.....	92
Figure 3- 7. Masse volumique de la solution de LiBr en fonction de la température et de la concentration.	93
Figure 3- 8. Prototype expérimental construit avant la mise en place de l'isolation.	94
Figure 3- 9. Allure de la courbe de puissance à fournir au désorbeur pour le test en dynamique.	97
Figure 3- 10. Prototype modifié : emplacement des quatre nouvelles sondes de températures.....	99
Figure 3- 11. Modification de l'alimentation du réservoir de solution.....	100
Figure 3- 12. Cristallisation du LiBr et présence de dépôt cristallin pendant la phase des tests.	101
Figure 3- 13. Débits de solution pendant le test de charge n°6 (16/09/2011).....	103
Figure 3- 14. Évolution des différentes concentrations pendant le test de charge n°6.	104
Figure 3- 15. Températures observées durant la charge n°6.	105
Figure 3- 16. Évolution de la viscosité de la solution sortant du réservoir pendant le test de charge n°6.	106

Figure 3- 17. Puissances échangées et coefficients de transfert thermique globaux (test de charge n°6).....	106
Figure 3- 18. Pressions mesurées dans les différentes unités du procédé pendant le test de charge n°6.	107
Figure 3- 19. Évolution du facteur d'équilibre pendant le test de charge n°6.....	108
Figure 3- 20. Évaluation et comparaison de la puissance délivrée à la solution à la puissance fournie au désorbeur (test de charge n°6).	110
Figure 3- 21. Évaluation et comparaison de l'énergie délivrée à la solution à l'énergie fournie au désorbeur (test de charge n°6).	111
Figure 3- 22. Quantité de chaleur échangée cumulée au désorbeur et au condenseur test de charge n°6.	111
Figure 3- 23. Principales conditions du test de charge dynamique (21/09/2011).	112
Figure 3- 24. Évolution de la concentration de la solution à l'entrée et à la sortie du désorbeur et volume d'eau désorbée pendant le test de charge dynamique.	113
Figure 3- 25. Illustration de l'écoulement piston dans le réservoir de solution.	114
Figure 3- 26. Puissances échangées dans le réacteur et températures mesurées pendant le test de charge dynamique.	115
Figure 3- 27. Évolution des coefficients de transferts thermiques globaux pendant le test de charge dynamique.	116
Figure 3- 28. Évaluation et comparaison de la puissance délivrée à la solution à la puissance fournie au désorbeur (test de charge dynamique).	117
Figure 3- 29. Évaluation et comparaison de l'énergie délivrée à la solution à l'énergie échangée au désorbeur (test de charge dynamique).	117
Figure 3- 30. Évolution de la pression dans les différentes unités pendant le test de charge en dynamique.	118
Figure 3- 31. Évolution du facteur d'équilibre pendant le test de charge dynamique.	119
Figure 3- 32. Coefficient de transfert du désorbeur en fonction du débit moyen de solution et du nombre de Reynolds moyen (charge).....	121
Figure 3- 33. Évolution du facteur d'équilibre en fonction du débit de solution (charge).	122
Figure 3- 34. Principales conditions du test préliminaire de décharge.	123
Figure 3- 35. Concentrations, températures et pression pendant le test préliminaire de décharge.....	124
Figure 3- 36. Circulation limitée de la solution dans le réservoir de solution pendant le test préliminaire de décharge.	125
Figure 3- 37. Principales conditions des tests de décharge n°12 et 9 (14/09/2011).	126
Figure 3- 38. Puissances, concentrations, températures et pression observées pendant les tests de décharge n°12 et 9.	127
Figure 3- 39. Comparaison entre l'absorbeur du procédé de stockage avec celui d'une machine à absorption classique.	128

Figure 3- 40. Évolution du facteur d'équilibre pendant les tests de décharge n°12 & 9.	129
Figure 3- 41. Résultats expérimentaux avec utilisation de l'additif 2EH.	131
Figure 4- 1. Comparaison des températures et puissances observées et simulées (test de charge statique n°6, 16/09/2011).	145
Figure 4- 2. Comparaison des concentrations et de la pression dans le réacteur calculées et observées (test de charge statique n°6, 16/09/2011).	146
Figure 4- 3. Comparaison des variables observées et simulées (test de charge n°3, 15/09/2011).	149
Figure 4- 4. Comparaison des températures et puissances observées et simulées (test de charge dynamique n°17, 21/09/2011).	150
Figure 4- 5. Comparaison des concentrations et de la pression dans le réacteur calculées et observées (test de charge dynamique n°17, 21/09/2011).	151
Figure 4- 6. Intérêt d'une meilleure évaluation du coefficient de transfert thermique : simulations effectuées à partir des données expérimentales instantanées de UA_2 .	154
Figure 4- 7. UA_2 en fonction du Re (résultats de tous les tests de charge).	154
Figure 4- 8. Comparaison des valeurs de UA_2 à partir des deux définitions du calcul de ΔTLM pour les tests n°3, n°6 et n°17.	156
Figure 4- 9. Relation entre la concentration de la solution à la sortie du réservoir et la concentration globale dans le réservoir de solution.	157

Liste des tableaux

Tableau i- 1. Principales performances des procédés étudiés dans le cadre de la Tâche 32 du programme IEA-SHC .	8
Tableau i- 2. Caractéristiques thermodynamiques et potentiel de réalisation des cinq meilleurs minéraux d'après l'étude de l'ECN	13
Tableau i- 3. Performances annoncées de la machine TCA ClimateWell 10	19
Tableau i- 4. Données sur les principales études sélectionnées dans la bibliographie.	23
Tableau 1- 1. Caractéristiques des différentes configurations envisageables pour le procédé de stockage par absorption.	38
Tableau 1- 2. Éléments de comparaison des différents couples étudiés.	40
Tableau 1- 3. Propriétés du bromure de lithium	41
Tableau 1- 4. Principaux points du cycle du stockage sans cristallisation.	49
Tableau 1- 5. Éléments du dimensionnement du stockage sans cristallisation.	50
Tableau 1- 6. Principaux points du cycle du stockage avec cristallisation.	52
Tableau 1- 7. Éléments du dimensionnement du stockage avec cristallisation.	53
Tableau 1- 8. Dimensionnement du stockage avec cristallisation.	53
Tableau 2- 1. Paramètres utilisés dans les différentes simulations.	62
Tableau 2- 2. Dimensionnement du système pour un ratio de cristallisation $r = 67\%$.	63
Tableau 2- 3. Performances du système pour différentes valeurs de température seuil.	67
Tableau 2- 4. Performances du système sur une période de trois jours de charge pour différentes valeurs de débit de solution (22-24 avril).	69
Tableau 2- 5. Principaux paramètres de simulation et résultats pour différentes valeurs de facteur d'absorption.	74
Tableau 2- 6. Principaux paramètres et résultats de simulation pour différentes valeurs d'efficacité de l'échangeur de solution.	75
Tableau 2- 7. Performances du système dans le cas de deux bâtiments de consommations énergétiques différentes.	78
Tableau 3- 1. Valeurs caractéristiques du prototype de stockage envisagé.	84
Tableau 3- 2. Principales caractéristiques de chaque échangeur	88
Tableau 3- 3. Grandeurs mesurées, instruments de mesure et caractéristiques des pompes et circulateurs.	91
Tableau 3- 4. Valeurs des variables retenues pour les tests	95
Tableau 3- 5. Programme de tests en charge d'après la table L8 de Taguchi (2^{5-2}).	96
Tableau 3- 6. Programme de tests en décharge d'après la table L8 (2^{6-3}).	97
Tableau 3- 7. Quantités de matières introduites dans les deux réservoirs de stockage.	98
Tableau 3- 8. Programme de tests en décharge modifié.	101

Tableau 3- 9. Récapitulatif des différentes configurations testées et principaux résultats en charge.....	120
Tableau 3- 10. Récapitulatif des différentes configurations et résultats des tests en décharge.....	134
Tableau 4- 1. Principaux paramètres utilisés dans les simulations.	144
Tableau 4- 2. Écarts entre variables observées et variables simulées (test n°6).....	147
Tableau 4- 3. Écarts entre variables observées et variables simulées (test n°17).....	151

Nomenclature

Général		
A	aire	m^2
a_1	coefficient de déperdition de premier ordre du capteur	$W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1}$
a_2	coefficient de déperdition de second ordre du capteur	$W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-2}$
C_p	capacité thermique massique	$J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$
dt	pas de temps de simulation	s
E	énergie	kWh
h	enthalpie spécifique	$J \cdot kg^{-1}$
Δh_{cris}	enthalpie spécifique de dissolution du LiBr· 2H ₂ O	$J \cdot kg^{-1}$
I	éclairage solaire total sur la surface du capteur	$W \cdot m^{-2}$
k	fraction massique de LiBr anhydre dans l'hydrate	-
$LiBr$	bromure de lithium	-
m	débit massique	$kg \cdot s^{-1}$
$m\%$	pourcentage massique	-
M	masse	kg
MC_p	capacité thermique de l'enveloppe de l'échangeur	$J \cdot ^\circ C^{-1}$
M_{LiBr}	masse de LiBr anhydre dans le réservoir de solution	kg
P	pression	Pa
ppm	partie par million	-
Pr	nombre de Prandtl	-
Q, q	puissance	W
Re	nombre de Reynolds	-
SHX	échangeur de solution	-
t	temps	s
T	température	$^\circ C$
T_m	température moyenne du fluide dans le capteur thermique	$^\circ C$
T_{tank}	température ambiante du réservoir de stockage	$^\circ C$
U	coefficient de transfert thermique	$W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1}$
v	débit volumique	$m^3 \cdot s^{-1}$
w	travail	w
x	fraction massique de bromure de lithium dans la solution	m%
Indices/Exposants		
1	réservoir de stockage de solution	
2	générateur	
3	condenseur or évaporateur	
4	réservoir d'eau	
5	échangeur de solution (SHX)	
1→2	tube reliant 1 à 2	
'	valeur au pas de temps précédent	
b	bâtiment	
c	boucle externe du condenseur	
cr	cristal	
eq	conditions d'équilibre	
ext	extérieur (atmosphérique)	
g	boucle externe du générateur	

<i>i</i>	entrée
<i>int</i>	intérieur (bâtiment)
<i>is</i>	isentropique
<i>liq</i>	liquide
<i>loss</i>	perte
<i>max</i>	maximum
<i>o</i>	sortie
<i>ref</i>	ambient
<i>sc</i>	capteur solaire thermique
<i>sh</i>	paroi de l'enveloppe
<i>shext</i>	côté externe de l'enveloppe
<i>shint</i>	côté interne de l'enveloppe
<i>sol</i>	solution
<i>v</i>	phase vapeur
<i>w</i>	eau

Lettres grecques

α	facteur d'équilibre	-
Γ	débit massique par unité de longueur	kg· s ⁻¹ · m ⁻¹
ε	efficacité du SHX	-
η	rendement	-
η_o	rendement optique du capteur thermique	-
λ	conductivité thermique	W· m ⁻¹ · °C ⁻¹
μ	viscosité dynamique	Pa· s
ν	viscosité cinématique	m ² · s ⁻¹
ρ	masse volumique	kg· m ⁻³
σ	tension superficielle	N· m ⁻¹
τ	temps de séjour	h

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

I. Contexte

Le stockage de l'énergie solaire s'avère aujourd'hui nécessaire si on veut atteindre une meilleure efficacité énergétique et une utilisation à grande échelle de cette ressource. En particulier, le stockage à long terme, a suscité beaucoup d'intérêts au moment des chocs pétroliers [1, 2] mais l'effondrement du prix du pétrole à partir du milieu des années 80 a diminué cet attrait. Avec le nouveau regain d'intérêt pour les énergies renouvelables, beaucoup d'études de systèmes de stockage de chaleur sont relancées. Une grande partie de la recherche dans ce domaine s'oriente vers une application dans le bâtiment, domaine consommateur de plus de 40% de l'énergie en Europe. En témoignent les récentes tâches 24, 32 et 42 de l'Agence Internationale de l'Énergie dans le cadre du programme Solar Heating and Cooling [3].

Les différents modes de stockage inter-saisonnier de chaleur sont présentés [4] à la Figure i- 1. Les systèmes basés sur le stockage de chaleur sensible et latente ont connu un développement relativement avancés et aujourd'hui, les recherches se tournent vers le stockage de la chaleur sous forme de potentiel chimique. Ce dernier mode de stockage, peu développé, présente des densités de stockage élevées avec de moindres pertes thermiques [5] comparativement aux autres.

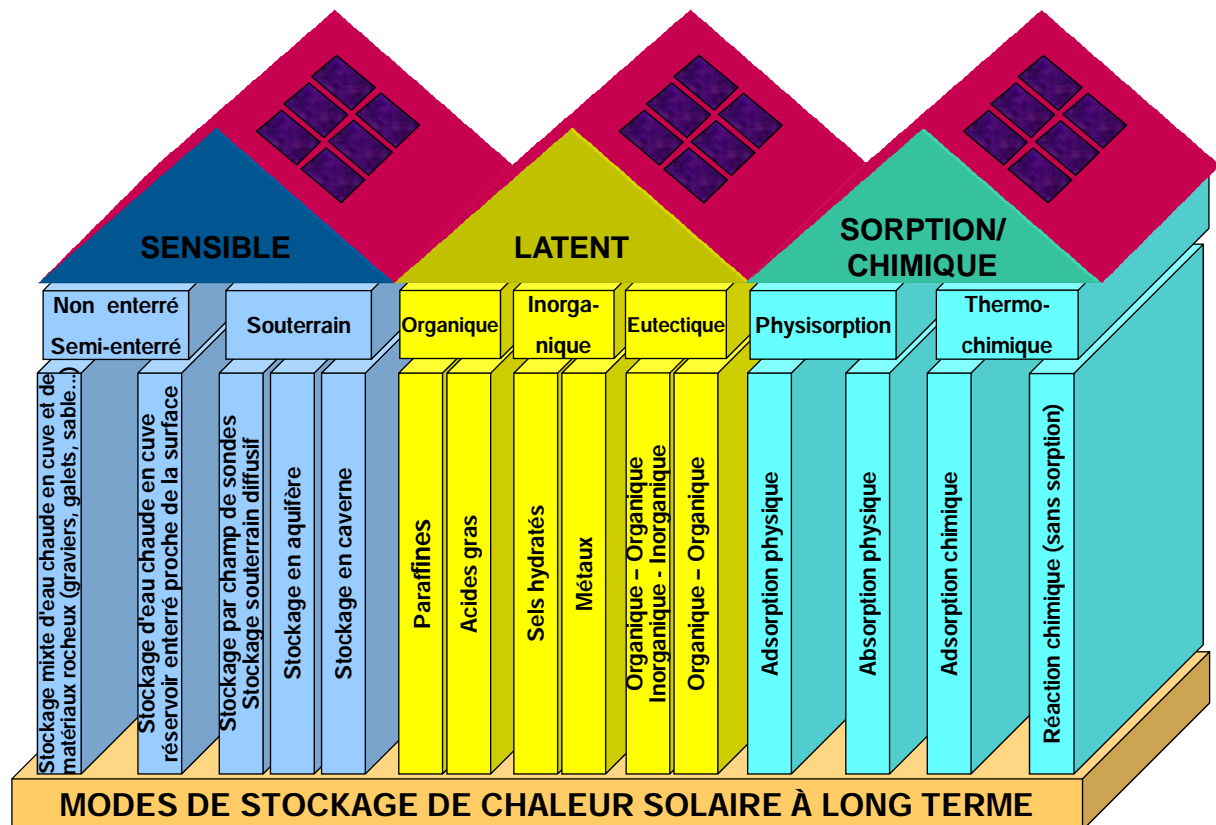


Figure i- 1. Les différents modes de stockage de la chaleur solaire intersaisonnier.

II. Le stockage par sorption et par voie thermochimique

II.1 Terminologie

Le stockage chimique d'énergie utilise des réactions chimiques renversables pour stocker la chaleur. Suivant la forme de l'énergie fournie à la réaction, on parlera de stockage thermochimique (énergie thermique), stockage électrochimique (énergie électrique) ou de stockage photochimique/photosynthèse (rayonnement électromagnétique) (Figure i- 2).

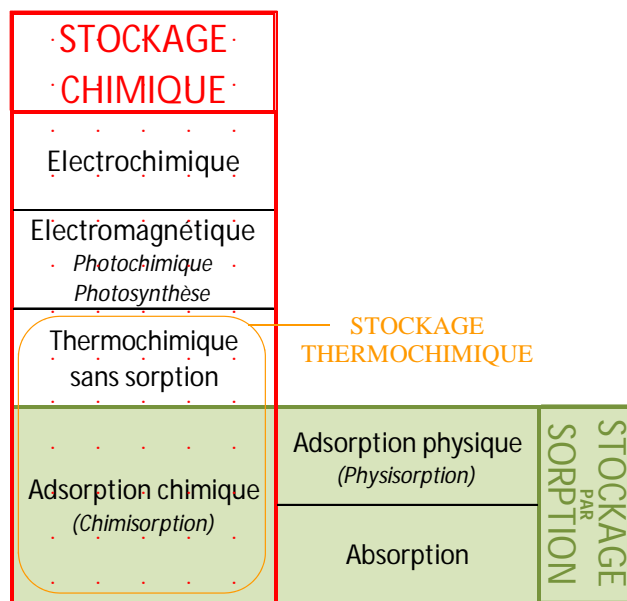


Figure i- 2. Classification du stockage chimique et du stockage par sorption

La sorption est une rétention de gaz (le sorbat) par un solide ou un liquide (le sorbant) [6, 7]. Elle désigne soit l'absorption, soit l'adsorption. Cette dernière, un phénomène de surface, est définie génériquement comme la rétention de gaz ou de liquide par un solide ou un liquide par adhésion superficielle. Plus usuellement, il s'agit de la rétention de gaz à la surface d'un solide ou d'un matériau poreux [7-9]. On parle d'adsorption chimique (chimisorption), qui met en jeu les liaisons de covalences, et d'adsorption physique (physisorption), qui est due aux forces de Van der Waals [6, 8-12].

L'absorption désigne un phénomène dans lequel une substance (liquide ou gaz) pénètre dans une autre (solide ou liquide) [6, 9, 10]. Dans les applications de stockage de chaleur, l'absorption correspond généralement à l'absorption d'une vapeur par un liquide.

La sorption chimique met en jeu plus d'énergie que la sorption physique [11, 12]. Elle est caractérisée par une variance égale à un [13, 14]. Ainsi, il suffit d'une variable

d'état (par exemple la température ou la pression) pour décrire un équilibre de chimisorption tandis qu'il en faut deux (par exemple la température, la pression ou la concentration du sorbat dans le sorbant) pour décrire un équilibre de sorption physique [14, 15].

Les stockages par sorption et par voie thermochimique sont basés sur des phénomènes physico-chimiques renversables [7, 16]:



La chaleur est fournie au couple de sorption AB qui se dissocie en absorbant la chaleur pour donner deux composés A et B qu'on peut stocker séparément : c'est le phénomène endothermique. Lorsque ces deux produits sont mis en contact, le phénomène inverse peut se produire pour que le composé AB se forme de nouveau, ce qui libère de la chaleur.

Les systèmes de stockage de chaleur solaires à long terme basés sur la sorption (SCSS) fonctionnent en charge en périodes ensoleillées (régénération) et en décharge en périodes de demande de chaleur. Pendant les périodes ensoleillées, l'énergie solaire est captée par des capteurs solaires et délivrée au couple de sorption AB. Ce dernier libère alors le sorbat qui est recueilli dans un réservoir : c'est le phénomène de l'équation (1)(sens direct). Le sorbant et le sorbat sont stockés séparément aussi longtemps que nécessaire. L'énergie étant stockée sous forme de potentiel chimique, les pertes thermiques sont uniquement liées à la chaleur sensible qui a pu être accumulée dans les réactifs et sont donc faibles même si les réservoirs sont à température ambiante. Au moment de la demande de chaleur, les deux produits sont mis en contact : le phénomène inverse de l'équation (1) peut se produire et libérer la chaleur.

La densité énergétique de stockage, ou plus simplement la densité de stockage, désigne la quantité d'énergie accumulée par unité de volume ou de masse [17, 18]. La masse est une donnée importante pour les applications en termes de coûts du matériau. Le volume devient prépondérant lorsque, par exemple, le système doit être installé dans une zone réservée ou quand l'espace est coûteux, notamment en milieu urbain [17]. Il a également un impact sur le coût des installations surtout quand il s'agit de maintenir des faibles niveaux de pression comme dans le cas de beaucoup de systèmes fermés de stockage par sorption. La densité de stockage est généralement ramenée au matériau sorbant mais peut être aussi quantifiée par rapport à tous les réservoirs impliqués et les échangeurs. Elle dépend fortement des températures de fonctionnement [19]. Pour prendre un exemple basé sur le stockage par chaleur sensible, un stockage d'eau chaude à 80°C restitue moins d'énergie pour un besoin d'eau chaude sanitaire ($T > 60^{\circ}\text{C}$) que pour un besoin de chauffage ($T > 35^{\circ}\text{C}$).

Le principe de sorption est déjà utilisé dans les technologies de pompe à chaleur [15, 20], le rafraîchissement solaire par machine à absorption [21, 22] et la production de froid basse température [23, 24], les systèmes thermochimiques de transport à

longue distance de chaleur et/ou de froid [25, 26], la récupération de la chaleur [27] et l'utilisation des rejets thermiques [28].

II.2 Principaux défis et critères de sélection du système de stockage de chaleur

Dans la définition d'un stockage de chaleur par sorption, les chercheurs font face à un certain nombre de défis [29]:

- ➡ le choix du meilleur système (ouvert ou fermé) ;
- ➡ l'optimisation de la densité de stockage en lien avec le choix du matériau (ceci sera développé au paragraphe suivant) ;
- ➡ la conception et le dimensionnement des enceintes/réservoirs ;
- ➡ la conception des échangeurs de chaleur et la configuration des réacteurs (points détaillés ci-après) ;
- ➡ la limitation des pertes de charge surtout pour le système fonctionnant avec de la vapeur basse pression ce qui est souvent le cas lorsque l'eau est le sorbat ;
- ➡ la gestion du vide (basse pression) ;
- ➡ la source de chaleur basse température en hiver ;
- ➡ l'efficacité énergétique ;
- ➡ le coût.

Le matériau de stockage apparaît comme ayant une place centrale dans ces défis [30]. Le matériau adapté doit stocker de la chaleur sans pertes et être capable de la restituer immédiatement à la demande [31]. Il y a un grand nombre de matériaux qui pourraient être utilisés pour le stockage par sorption si on se focalise uniquement sur le principe thermodynamique des réactions réversibles [7]. Certains critères techniques, économiques ou écologiques conduisent à un nombre plus réduit. En effet, les caractéristiques idéales des matériaux utilisés dans les procédés de sorption sont [12, 13, 19-22]:

- ➡ une grande affinité du sorbant pour le sorbat : ce qui est important pour avoir une puissance spécifique utilisable ;
- ➡ une meilleure volatilité du sorbat (par rapport au sorbant) en absorption ;
- ➡ une grande densité énergétique de stockage ;
- ➡ une grande conductivité thermique (en particulier pour l'adsorption) pour un bon transfert de chaleur ;
- ➡ des conditions d'équilibre thermodynamique compatibles avec les températures de fonctionnement visées par le procédé. Par exemple, une température de régénération (charge) aussi basse que possible conduit à de meilleurs rendements de capteurs solaires thermiques et permet l'utilisation de capteurs plans (moins coûteux et plus durables) ;

- ➡ la sécurité environnementale, non-toxicité, faible Potentiel de Réchauffement Global (GWP) et Potentiel de Déplétion Ozonique (ODP) ;
- ➡ la non-corrosivité des matériaux ;
- ➡ une bonne stabilité thermique et chimique dans les conditions de fonctionnement (température, pression) ;
- ➡ un niveau modéré de la plage de pression de fonctionnement : si possible, éviter les conditions excessives de pression, notamment le vide poussé ;
- ➡ un faible coût du matériau ;
- ➡ etc.

Ces critères sont souvent difficilement conciliables et un compromis s'avère nécessaire.

Un autre point sensible est lié aux réacteurs et échangeurs de chaleur. Zondag et al. [32] suggèrent que, pour le stockage intersaisonnier, les réacteurs séparés sont plus adaptés que les réacteurs intégrés (Figure i- 3).

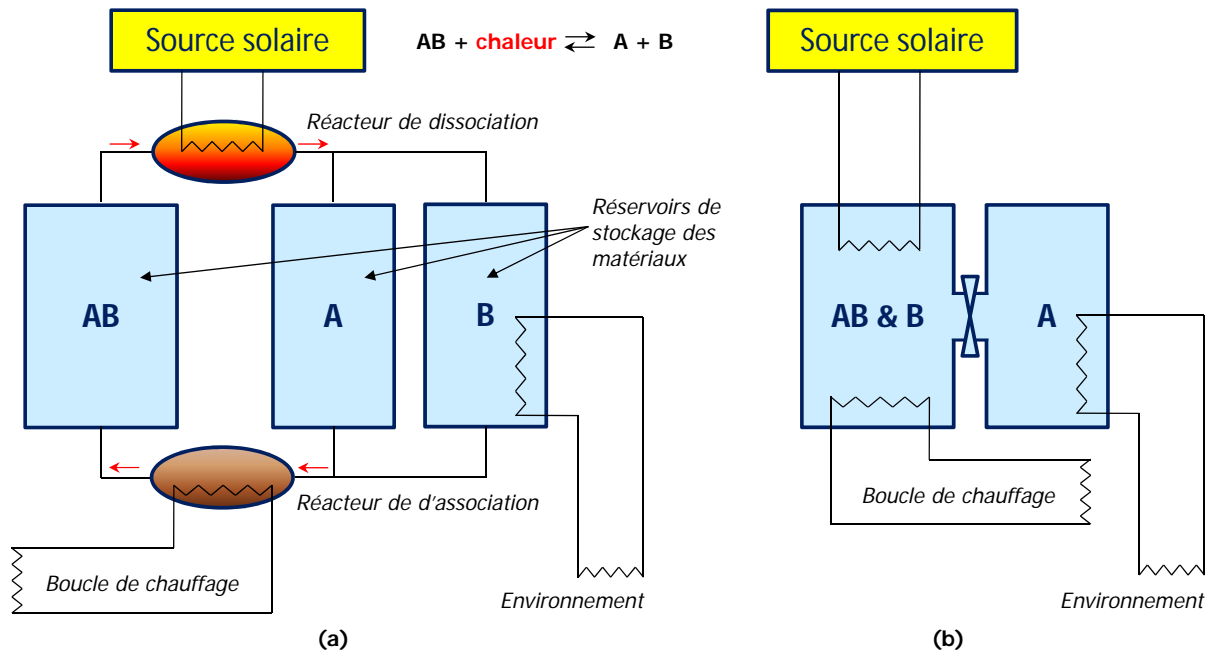


Figure i- 3. (a) Réacteur séparé et (b) Réacteur intégré (schéma adapté à partir de [32])

En effet, les réacteurs intégrés sont généralement utilisés pour les matériaux solides de sorption parce que le transport des solides n'est pas nécessaire lorsqu'on utilise ces réacteurs. Cependant, pour des grands stockages, ce qui est souvent le cas dans le stockage à long terme, tout le matériau de stockage doit être chauffé de la température ambiante jusqu'au début de la sorption et on a des pertes thermiques vers l'ambiance pendant et après la décharge [32, 33]. Ceci résulte en une plus grande perte thermique surtout quand le réacteur n'est pas modulaire mais monobloc. Par contre, dans un réacteur séparé, seulement une petite quantité de sorbant et de sorbat sont à chauffer au réacteur, en fonction de la puissance désirée, de sorte que le système est plus efficace. La surface de l'échangeur de chaleur est aussi plus petite

que dans le cas d'un réacteur intégré. Qui plus est, le réacteur peut facilement être isolé (calorifugé) puisqu'il est plus petit, et même agité pour améliorer les transferts de masse. Les auteurs ont ainsi présenté et discuté trois concepts de réacteurs séparés pouvant être adaptés à l'adsorption : un réacteur à lit fluidisé, une extrusion réactive et un réacteur continu. Azoumah et al. [34, 35] introduisent l'approche constructale dans la conception de ces réacteurs.

Pour ce qui est des échangeurs de chaleur, l'utilisation d'échangeurs de chaleur efficaces a un effet non négligeable sur le procédé global. La température minimale de restitution de la chaleur est donnée par la température minimale requise pour le chauffage du bâtiment (ou de production de l'eau chaude sanitaire) et les pincements des échangeurs de chaleur allant de la boucle de chauffage à l'échangeur de chaleur du réacteur. Aussi, la densité de stockage, qui dépend de la température de restitution, chute drastiquement lorsqu'une plus importante élévation de température est nécessaire pendant la décharge [19]. Ainsi, il vaut mieux que les échangeurs dans le réacteur aient une bonne efficacité. Ceci est d'ailleurs important surtout pour certains matériaux présentant une faible conductivité thermique ou vitesse de réaction. Des considérations similaires peuvent être faites pour la source de chaleur basse température qui fournit l'énergie nécessaire à l'évaporation : la densité de stockage diminue avec la température de production de vapeur.

II.3 État de l'art

De nombreux couples de sorption ou matériaux ont été évalués théoriquement ou expérimentalement pour le stockage de chaleur à long terme par sorption pour l'habitat, en fonction de leur aptitude à satisfaire aux critères ci-avant présentés. Beaucoup d'études ont été consacrées à la détermination des propriétés physicochimiques et thermodynamiques des matériaux aptes au stockage de chaleur à long terme, puisque la connaissance des propriétés des matériaux est un pré-requis à la conception des différents composants des unités de stockage, échangeurs et installations solaires [36].

Durant la dernière décennie, de nombreux programmes de recherche, européens notamment, visant à démontrer la faisabilité et la pertinence du stockage SCSS ont été menés:

- ➡ HYDES (high energy density sorption heat storage for solar space heating) de 1998 à 2001 [37-39].

- ➡ MODESTORE (modular high energy density heat storage) de 2003 à 2006 [18, 38, 39].

- ➡ IEA-SHC Task 32 (advanced storage concepts for solar and low energy buildings) de 2003 à 2007 [40, 41]. Les principales performances des systèmes étudiés durant cette Tâche sont résumées dans le Tableau i- 1.

Tableau i- 1. Principales performances des procédés étudiés dans le cadre de la Tâche 32 du programme IEA-SHC [41].

Projet	TCA 80 - 100°C	NaOH 95°C test 150°C calculé	Modestore 88°C	SPF 180°C	Monosorp 180°C	ECN 150°C
Technologie	Absorption fermée (trois phases)	Absorption fermée (deux phases)	Adsorption fermée	Adsorption fermée	Adsorption ouverte	Thermochimique fermée
Coût du matériau de stockage	3600 €/m ³	250 €/m ³	4300 €/m ³	2000-3000 €/m ³	2500-3500 €/m ³ ^a	4870 €/m ³
Masse du matériau de stockage	LiCl sel 54 kg Eau 117 kg Acier 47 kg	NaOH 160 kg Eau 160 kg	Gel de silice 200 kg Eau 30 kg Acier 100 kg Cuivre 50 kg	Zéolithe 13X 7 kg	Zéolithe 4A 70 kg Acier 10 kg	MgSO ₄ ·7H ₂ O
Capacité de stockage en chaleur	35 kWh	8.9 kWh	13 kWh	1 kWh	12 kWh	-
Espace requis par le prototype ^c	0.46 m ²	2 m ²	0.4 m ²	0.09 m ²	0.4 m ²	-
Densité énergétique du matériau (ratio par rapport à l'eau 25/85°C)	253 kWh/m ³ (3.6)	250 kWh/m ³ (3.6)	50 kWh/m ³ (0.71)	180 kWh/m ³ (~ 3)	160 kWh/m ³ (2.3)	420 kWh/m ³ (6.1)
Densité énergétique du prototype (ratio par rapport à l'eau 25/85°C)	85 kWh/m ³ (1.2)	5 kWh/m ³ (0.07)	33.3 kWh/m ³ (0.48)	57.8 kWh/m ³ (~ 1)	120 kWh/m ³ (1.7)	-
Puissance de charge	15 kW	1 kW	1.0 - 1.5 kW	-	2.0 - 2.5 kW	-
Puissance de décharge	8 kW	1 kW	0.5 - 1.0 kW	0.8 / 1.8 kW	1.0 - 1.5 kW	-
Dimension estimée pour 70 kWh (ratio par rapport à l'eau 25/85°C)	0.64 m ³ (1.6)	1.3 m ³ (0.75)	1.7 m ³ (0.59)	1.2 m ³ (~ 1)	0.54 m ³ (1.9)	0.4 m ³ ^b (2.5)
Dimension estimée pour 1000 kWh (ratio par rapport à l'eau 25/85°C)	5.3 m ³ (2.7)	5 m ³ (2.9)	23 m ³ (0.62)	17 m ³ (~ 1)	7.7 m ³ (1.9)	5.6 m ³ ^b (2.5)

^a Coût du matériau extrudé en grande quantité inconnu et estimé pour la zéolithe 4A.

^b Les estimations sont basées sur la densité de stockage expérimentale de ~ 420 kWh/m³ pour la réaction :
 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{chaleur} \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O} + 5.8\text{H}_2\text{O}$.

^c C'est la surface projetée au sol du prototype y compris tous les composants nécessaires à son fonctionnement.

► Une nouvelle Tâche IEA-SHC Task 42 est actuellement en cours (2009-2012). Son objectif global est le développement de matériaux et systèmes avancés pour un stockage compact de l'énergie thermique [42, 43].

La section suivante décrit certains projets des programmes ci-dessus ainsi que d'autres projets portant sur le SCSS. Un aperçu synoptique de cette section est donné à la fin dans le Tableau i- 4 (section II.4). Les densités de stockage (volumique ou massique) n'ont pu être harmonisées parce que la mise en œuvre des matériaux lors des tests joue sur leur densité intrinsèque.

II.3.1 SCSS par physisorption

II.3.1.1 Gel de silice—H₂O

Le gel de silice est un matériau sans effet nocif pour l'environnement, assez peu coûteux (production de masse) et sa désorption exige un niveau de température atteignable par les capteurs solaires plans [33]. D'après Faninger [30], la densité de stockage du gel de silice est quatre fois plus grande que celle de l'eau (25/85°C). L'Institut suisse pour la Technologie Solaire (SPF) [44] a examiné des gels de silice et des zéolithes [31, 45] dans la perspective d'un système fermé de stockage intersaisonnier par adsorption (Figure i- 4).

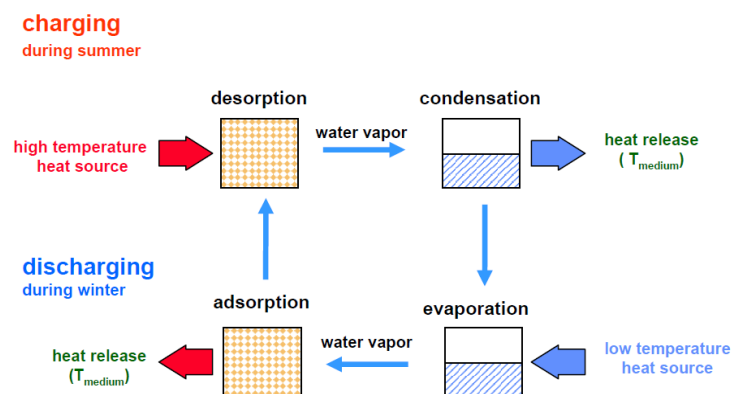


Figure i- 4. Principe d'un système fermé de stockage par adsorption [46].

L'étude a conclu que le procédé d'adsorption, tout au moins en cycle fermé, n'offre pas un potentiel intéressant pour le stockage de chaleur à long terme et est plus adapté pour des applications de rafraîchissement avec pompe à chaleur [31]. Les transferts de chaleur sont en effet très faibles et leur amélioration exige une mise œuvre du matériau en couches qui diminuerait significativement la densité de stockage.

Le gel de silice a été également utilisé dans une série d'études menées à l'Institut autrichien pour les Technologies Durables (AEE-INTEC) [33, 41] dans le cadre du programme HYDES [18]. L'AEE INTEC a construit un prototype en vue d'observer les performances d'un système fermé d'adsorption combiné avec des capteurs solaires de 20.4 m² pour le chauffage et l'eau chaude sanitaire (ECS) [18, 38]. Pour charger le système, la chaleur est apportée au gel de silice à travers un échangeur de chaleur à environ à 88°C par des capteurs solaires : la vapeur d'eau est libérée (désorption) et

condensée dans un condenseur par un refroidisseur externe. La vapeur condensée et l'adsorbant sec sont alors stockés séparément avec des pertes thermiques sensibles uniquement. En période de décharge, l'eau stockée est évaporée dans un évaporateur connecté au stock de gel de silice qui absorbe la vapeur et libère la chaleur utile.

La densité de stockage expérimentale obtenue est 20% inférieure aux prévisions théoriques issues de simulations, soit environ $125 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ de gel de silice avec une température minimale de décharge à 32°C [18]. Pour les tests, les auteurs ont utilisé un chauffe-eau électrique pour assurer l'évaporation et une cuve de récupération d'eau de pluie pour évacuer la chaleur de condensation. Ils imaginent que les capteurs solaires peuvent également évacuer la chaleur de condensation la nuit dans un mode de fonctionnement où la vapeur n'est pas condensée immédiatement après sa désorption [18, 33].

MODESTORE [33] a été l'occasion du développement d'un prototype de seconde génération et d'intégration de composants essentiels (réacteur, échangeurs de chaleur) dans une unité compacte [18]. L'évaporation est faite avec un chauffe-eau électrique à une température de 25°C environ et le caloporteur sort de l'absorbeur à 42°C . Mais les performances atteintes n'ont pas répondu aux attentes : la densité de stockage chute à seulement $50 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ de gel de silice, ce qui est 30% moins efficace que le stockage d'eau [41]. En effet, les expériences montrent que l'élévation de température n'est pas suffisante au-delà d'une teneur en eau de 13% du gel de silice. En plus, les niveaux de température des capteurs solaires plans et des dissipateurs disponibles ne permettent pas une désorption en-dessous de 3% de teneur en eau. L'étude a conclu au caractère inadapté du gel de silice au stockage inter-saisonnier [41, 47] voire pour les applications de stockage court terme [33]. Elle a suggéré [33, 41] pour des études ultérieures d'autres combinaisons de matériaux telles que les sorbants solides appelés SWS (Selective Water Sorbents) [48-51] qui présentent des comportements intermédiaires entre les adsorbants solides, les sels hydratés et les liquides absorbants. Le principal partenaire industriel de ce projet commercialise actuellement cette technologie dans une pompe à chaleur, sans stockage.

II.3.1.2 Zéolithes— H_2O

Les zéolithes sont des silicates d'aluminium avec une grande microporosité [52] et sont considérées comme compatibles avec les exigences environnementales les plus sévères [53]. À côté des zéolithes naturelles, différents types de zéolithes synthétiques ont été mis au point pour des applications spécifiques [11]. Comme les zéolithes synthétiques sont coûteuses, une étude comparative des zéolithes naturelles et de la zéolithe synthétique 13X a été réalisée par Baoqi et al. [54]. Ils concluent que les zéolithes naturelles peuvent être utilisées comme matériau de stockage à la place de la synthétique 13X lorsque la température de charge disponible est inférieure à 100°C (capteurs solaires plans par exemple) sachant que les zéolithes synthétiques demandent habituellement 180°C . Alefed et al. [55] écartent les zéolithes du stockage

inter-saisonnier pour des raisons économiques mais pensent que les zéolithes peuvent être utilisées dans l'écrêtage de la pointe sur un réseau de chauffage urbain. Cette idée a été mise en œuvre dans un projet de stockage de chaleur sur le réseau de chauffage urbain à Munich [28], un projet intéressant qui n'est toutefois pas un stockage de chaleur solaire à long terme. C'est un système ouvert d'adsorption utilisé comme tampon sur un réseau urbain de chaleur pour stocker 1300 kWh pour le chauffage d'une école pendant environ 14 h avec une puissance de pointe de 135 kW (Figure i- 5). Ce système, qui stocke aussi longtemps que souhaité, est chargé dans les périodes creuses (basses consommations) où l'énergie est disponible sur le réseau [38]. Le système développé en 1997/1998 utilise la zéolithe 13X. La densité de stockage est de 124 kWh· m⁻³ pour la chaleur et 100 kWh· m⁻³ pour le rafraîchissement avec respectivement des COP de 0.9 et 0.86.

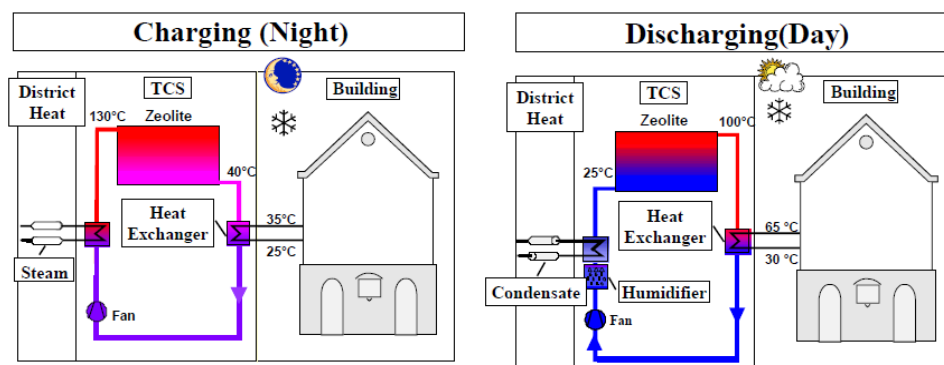


Figure i- 5. Système de stockage par adsorption sur un réseau de chauffage urbain à Munich [28].

La zéolithe a été également utilisée, cette fois dans un concept d'adsorption en cycle ouvert (Figure i- 6), dans le cadre du projet allemand Monosorp conduit à l'Institut allemand de Thermodynamique et de Génie Thermique (ITW) [30, 33, 34, 50]. Le projet prétend pouvoir potentiellement couvrir les besoins de chaleur d'une maison passive individuelle avec 8 m³ de zéolithe 4A. Durant la phase de régénération, en particulier en été, l'excès de chaleur est utilisé pour chauffer l'air ambiant entrant dans un échangeur de chaleur. Cet air traverse le stock et dessèche la zéolithe. À sa sortie du stock, cet air est utilisé pour préchauffer l'air entrant. Pendant la période de décharge, notamment en hiver, l'air humide intérieur est soufflé à travers le stock : la zéolithe absorbe l'humidité et libère de la chaleur qui est transférée à l'air froid entrant dans l'échangeur de chaleur du système de ventilation. Cet air chaud est utilisé pour le chauffage du bâtiment. Ce système qui est simple et flexible a été conçu avec une structure en nid d'abeille afin d'améliorer la cinétique d'adsorption et réduire les pertes de charge le long du procédé. Des expériences ont été faites pour démontrer la faisabilité technique in situ. La température de désorption requise est cependant élevée (environ 180 °C), ce qui rend difficile l'utilisation du solaire avec ce concept.

Grâce à leur grande porosité et leur importante puissance spécifique (puissance par unité de volume), les zéolithes sont aussi utilisées comme matrice dans diverses combinaisons de matériaux de stockage [56-58]. Un matériau hybride appelé AA13X, mélange de zéolithe 13X et d'alumine activée a été récemment testé à l'université d'Ottawa [58, 59]. Des expériences, faites avec environ 55 g de zéolithe, ont conduit à une densité de stockage d'environ $200 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ de AA13X et montrent que la densité énergétique n'est pas affectée après plus de 50 cycles.

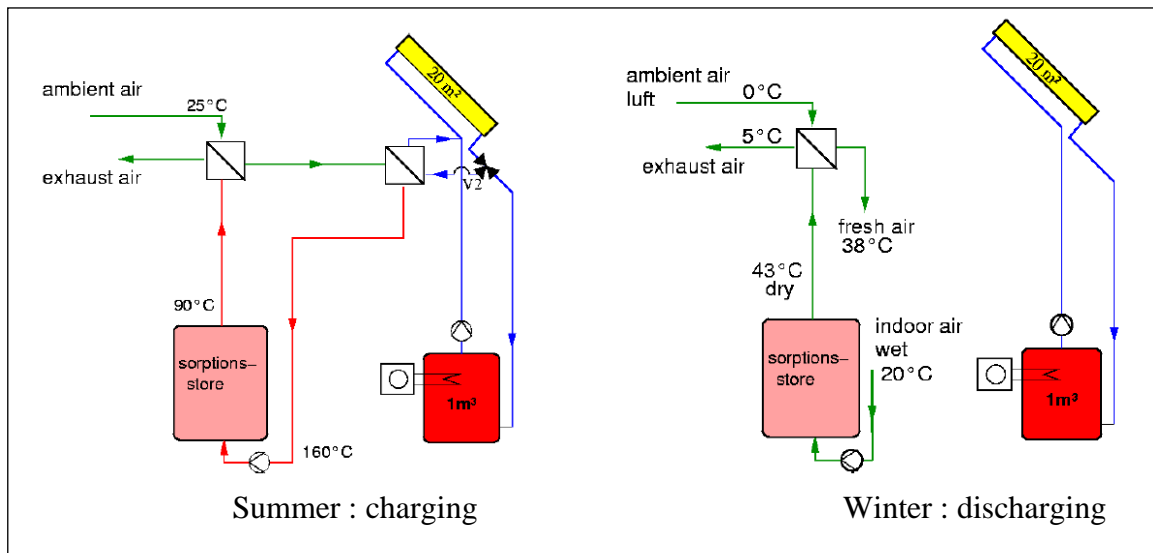


Figure i- 6. Principe d'un système ouvert de stockage par adsorption. [46]

II.3.1.3 Charbon actif-Méthanol

Le charbon actif a été évalué théoriquement dans des simulations pour le stockage intersaisonnier dans une maison passive [60]. Les résultats indiquent une faible densité de stockage de $60 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$.

II.3.2 SCSS par chimisorption

II.3.2.1 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Le sulfate de magnésium heptahydraté ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a été présenté comme un matériau des plus prometteurs (Tableau i- 2) à la suite d'une étude théorique menée à l'ECN (Centre Néerlandais de Recherche sur l'Énergie). Cette étude portait sur plusieurs matériaux (90 environ) présentant un potentiel pour le stockage intersaisonnier de la chaleur solaire [61, 62]. La densité énergétique théorique du sulfate de magnésium (MgSO_4) est de $780 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$, à une température de réaction de 122°C [41]. D'un point de vue environnemental, ce matériau de stockage est neutre mais il est corrosif et relativement cher (Tableau i- 1). Cependant, Van Essen et al. [63] ont fait des études de caractérisation de ce matériau et ont conclu que son utilisation comme matériau de stockage thermochimique est problématique. En effet, la puissance spécifique observée apparaît comme faible et le matériau ne peut pas

restituer l'énergie stockée dans des conditions pratiques d'utilisation. De la vapeur d'eau produite à partir d'une source à 10°C puis 20°C n'a pas permis d'obtenir une cinétique de réaction rapide.

Tableau i- 2. Caractéristiques thermodynamiques et potentiel de réalisation des cinq meilleurs minéraux d'après l'étude de l'ECN [62].

Réaction de dissociation			Densité de stockage d'énergie de AB	Température de réaction	Potentiel de réalisation
AB <=>	B +	A	kWh·m ³	°C	%
MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgSO ₄	H ₂ O	780	122	9.5
SiO ₂	Si	O ₂	10500	4065	9.0
				+ HF: 150 ^a	
FeCO ₃	FeO	CO ₂	720	180	6.3
Fe(OH) ₂	FeO	H ₂ O	610	150	4.8
CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaSO ₄	H ₂ O	390	89	4.3

^a + HF : ajout d'acide fluorhydrique

Une étude de faisabilité d'un système de stockage thermique pour le bâtiment utilisant un matériau composite [56] a été conduit en France par EDF R&D et le laboratoire CETHIL de 2008 à 2011. Il s'agit au départ d'un stockage thermochimique ouvert (utilisant l'humidité de l'air ambiant) basée sur le sulfate de magnésium heptahydraté (MgSO₄· 7H₂O). Cependant, la cinétique de réaction et la puissance délivrée sont insuffisantes en pratique, confirmant les études précédentes [46, 63]. Pour augmenter la porosité du matériau et la surface spécifique, la zéolithe 13X a été sélectionnée afin de profiter de la capacité de stockage de ce matériau et de sa grande surface spécifique. Un matériau composite comportant 15% en masse de sulfate de magnésium (MgSO₄) a été ainsi identifié comme optimal. Le matériau, désigné ZM15, nécessite 150°C environ pour la régénération et permet ainsi d'atteindre une densité de stockage de 166 kWh· m⁻³ (0.18 kWh· kg⁻¹) pour une chaleur restituée à 30°C environ. Un concept de « réacteur thermochimique amélioré » a été présenté pour se soustraire à la nécessité d'une source de chaleur basse température en période de décharge [64].

Un autre projet réalisé à l'ITW [65] a imprégné plutôt de la zéolithe 4A (130 kWh· m⁻³) de MgSO₄ et a ainsi augmenté la densité énergétique de 20% (5% en masse de MgSO₄) à 40% (10% en masse de MgSO₄). Les auteurs espèrent atteindre une densité de 200 kWh· m⁻³ en optimisant l'imprégnation de la zéolithe.

II.3.2.2 MgCl₂· 6H₂O

Le chlorure de magnésium hexahydraté (MgCl₂· 6H₂O) attire également l'attention de certains auteurs [66, 67]. C'est le cas de Zondag et al. [66, 68] qui l'ont identifié comme le plus prometteur pour le stockage intersaisonnier pour l'habitat, dans un ensemble de matériaux qu'ils ont évalué, comprenant notamment le MgSO₄· 7H₂O, le Al₂(SO₄)₃· 18H₂O et le CaCl₂· 6H₂O. Ils observent que le

fonctionnement à basse pression améliore nettement le transport de vapeur dans le système en comparaison à la pression atmosphérique [69] grâce à l'absence de gaz inertes. Les tests ayant montré une agglomération de la couche superficielle limitant les transferts de masse, un matériau composite a été réalisé en recourant à une matrice pour des tests qui devraient se faire à échelle réelle avec tous les éléments du système (adsorption ouverte)[66]. Une étude spécifique du matériau effectuée par Opel et al. [67] indique cependant que la décomposition thermique du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peut commencer à une température d'environ 115°C et libérer ainsi de l'acide chlorhydrique. Elle indique une densité énergétique mesurée d'environ $0.26 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$. Toutefois, la structure du matériau se dégrade vite avec les cycles. La zéolithe A a alors été retenue pour la stabilisation de l'hydrate (désagréger) mais on ne peut profiter de sa capacité d'adsorption car la température de désorption requise est supérieure à celle de décomposition thermique du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

II.3.2.3 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

L'hydratation du monohydrate sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) libère théoriquement $574 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cependant, des tests réalisés à l'ITW montrent que ce sel est difficilement envisageable pour un stockage de chaleur intersaisonnier [65] parce que la réaction exige des conditions de température et de pression de vapeur d'eau (environ 40°C et 13 mbar de pression partielle) qui peuvent difficilement être satisfaites en période de chauffage.

II.3.2.4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La chaux éteinte ou hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) est un matériau adapté pour le stockage de chaleur haute température ($> 500^\circ\text{C}$) avec une densité énergétique de $0.39 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ [67] soit $410 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ [70]. D'après une étude expérimentale sommaire de l'ITW [70], l'hydratation est rapide et stable après quatre cycles, mais elle est chaque fois incomplète, ce qui signifie que tout le potentiel du matériau ne serait pas exploitable.

II.3.2.5 CaCO_3

Comme l'hydroxyde de calcium, ce carbonate de calcium (CaCO_3) a été sommairement étudié par l'ITW pour des applications de stockage haute température (décomposition à 900°C) [70]. Une densité de stockage théorique de $626 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ est avancée.

II.3.2.6 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Le sulfure de sodium (Na_2S) est un sel très corrosif présentant une grande capacité de sorption et une grande chaleur de sorption ($1.1 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$). Il possède ainsi une grande densité énergétique et une grande puissance spécifique [71]. Le MCES (Modular Chemical Energy Storage) [72] est un prototype construit et expérimenté en laboratoire à l'université de Chiang Mai (Thaïlande) pour stocker à la fois la chaleur et le froid à partir de ce sel en faisant intervenir sa forme

nanohydratée ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). La température nécessaire à la charge est de 80°C . Du graphite (30 m%) est mélangé avec le sulfate de sodium nanohydraté ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) comme présenté par Wongsuwan et al. [73] afin d'augmenter la conductivité thermique et accroître la surface de réaction. Un COP de 1.11 (chaleur + froid) a ainsi été atteint.

SWEAT (Salt-Water Energy Accumulation and Transformation) [74] est un projet conduit à l'ECN et centré sur le développement d'un prototype modulaire de stockage d'énergie pour le rafraîchissement des maisons et des applications industrielles. Ce système fermé d'adsorption utilise le sulfate de sodium et l'eau ($\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$) avec une température de régénération de 83°C et permet également de stocker de la chaleur. Les résultats atteints sont conformes aux prévisions obtenues par simulation : une densité de stockage de chaleur d'environ $1.1 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($1980 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$) de Na_2S et $0.7 \text{ kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($1300 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$) en stockage de froid. Ces valeurs correspondent à une densité de stockage d'environ $780 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ pour la chaleur et $510 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ pour le froid en considérant le sulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) qui est la forme hydratée en jeu. Pour éviter les problèmes de corrosion, les auteurs ont utilisé de l'acier inoxydable pour les réservoirs et des fils de cuivre avec un revêtement en poudre époxy pour l'échangeur de chaleur. L'étape suivante du projet serait le suivi du dispositif in situ.

II.3.2.7 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le bromure de strontium est étudié par PROMES/CNRS qui a construit le prototype SOLUX dont le réacteur fait 1 m^3 [75]. C'est un système fermé d'adsorption chimique, démontré expérimentalement, qui présente une capacité de stockage de 60 kWh de chaleur pour une restitution à 35°C en mi-saison avec 12°C à l'évaporateur. Il peut également restituer 40 kWh de froid à 18°C . Le CEA/INES s'intéresse aussi au couplage d'un stockage thermochimique basé sur le SrBr_2 avec le concept de combisystème solaire [76]. Il montre, par des simulations, que ce couplage est une piste pour augmenter les gains solaires. Un prototype devrait être construit en collaboration avec PROMES.

II.3.2.8 CaCl_2 et ses hydrates

Le principal intérêt du chlorure de calcium est sa production de masse et son coût faible [60, 77]. Le CaCl_2 est très hygroscopique et peut fixer jusqu'à 6 molécules d'eau avec une densité énergétique de $380 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ [57]. Une étude théorique réalisée à l'université de Liège (Belgique) et utilisant le $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comme adsorbant de l'eau avance une densité énergétique de $200 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ de CaCl_2 anhydre [60], chaleur restituée à 35°C . Ces études sont actuellement en cours et devraient déboucher sur un prototype. Ce chlorure de calcium est aussi retenu par Ristić et al. [51] pour l'amélioration de la capacité de sorption de silicates ou encore par l'ECN dans une étude préliminaire [68, 69]. Pour prévenir la fusion (phase de deshydratation) ou la liquéfaction (phase d'hydratation) du CaCl_2 , Kerskes et al. [57] l'ont imprégné sur la

bentonite (40% en masse de CaCl_2). Ils ont pu atteindre une densité de stockage expérimentale maximale de $185 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ pour une restitution à 35°C environ en cycle ouvert. Le couple $\text{CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ a également été envisagé dans un procédé d'absorption (voir II.3.3.3).

II.3.2.9 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Le sulfate double d'aluminium et de potassium ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) encore appelé alun de potassium, est un minéral naturel qui peut également être synthétisé. Une densité expérimentale de $240 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ a été obtenue avec un prototype, un procédé ouvert d'adsorption réalisé à l'Institut National d'Énergie Solaire (INES) en collaboration avec le laboratoire PROMES [78]. La régénération se fait à 65°C environ et la restitution de la chaleur à 25°C . Le réactif est disposé en lit granulaire fixe carré de 4 cm d'épaisseur. En période de charge, l'air intérieur (20°C et humidité ambiante) est soufflé à travers un radiateur de chauffage pour alimenter le réacteur à 65°C . Au moment de la décharge, c'est de l'air humide (humidité relative 65-75%) à 15°C qui alimente le réacteur après passage dans un humidificateur. Les travaux ont mis en évidence un domaine de fonctionnement où le risque de formation d'une croûte est très élevé pendant la phase de décharge. Une telle couche a pour conséquence l'augmentation des pertes de charge dans le lit, et finalement la limitation des transferts de matière. La formation de cette couche superficielle apparaît cependant comme un problème mineur car la variation du volume (30% environ) entre les phases d'hydratation et de déshydratation conduit à une destruction de cette couche. Les caractéristiques géométriques du lit d'adsorbant (surface carré : 0.84 m^2 , épaisseur : 40 mm) sont peut-être une piste pour résoudre le problème de croûte superficielle rapporté par d'autres auteurs qui avaient un ratio épaisseur/surface du lit de sel plus important [68, 79, 80].

II.3.2.10 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

L'ECN a considéré le sulfate d'aluminium octadécahydraté ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) dans une étude expérimentale préliminaire et l'a écarté à cause des faibles élévations de température observées ($1\text{-}2^\circ\text{C}$) [68, 69].

II.3.3 SSCS par absorption

II.3.3.1 $\text{NaOH—H}_2\text{O}$

L'avantage principal de la solution aqueuse de soude caustique (NaOH) est qu'elle réalise un bon compromis entre son coût et sa densité de stockage [44, 81] (Tableau i- 1). Elle est cependant très corrosive et caustique.

Le Laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux et de Recherche (EMPA) en Suisse l'a retenue comme matériau de stockage par absorption en cycle fermé [82]. Comme illustré à la Figure i- 7, durant la phase de charge, la chaleur solaire est fournie à la solution de faible concentration dans le générateur. La vapeur d'eau est désorbée et est condensée au condenseur. L'eau condensée est collectée dans le réservoir d'eau.

Pour la décharge, l'eau stockée est évaporée dans un évaporateur et absorbée par la solution concentrée de NaOH dans l'absorbeur et libère ainsi de la chaleur.

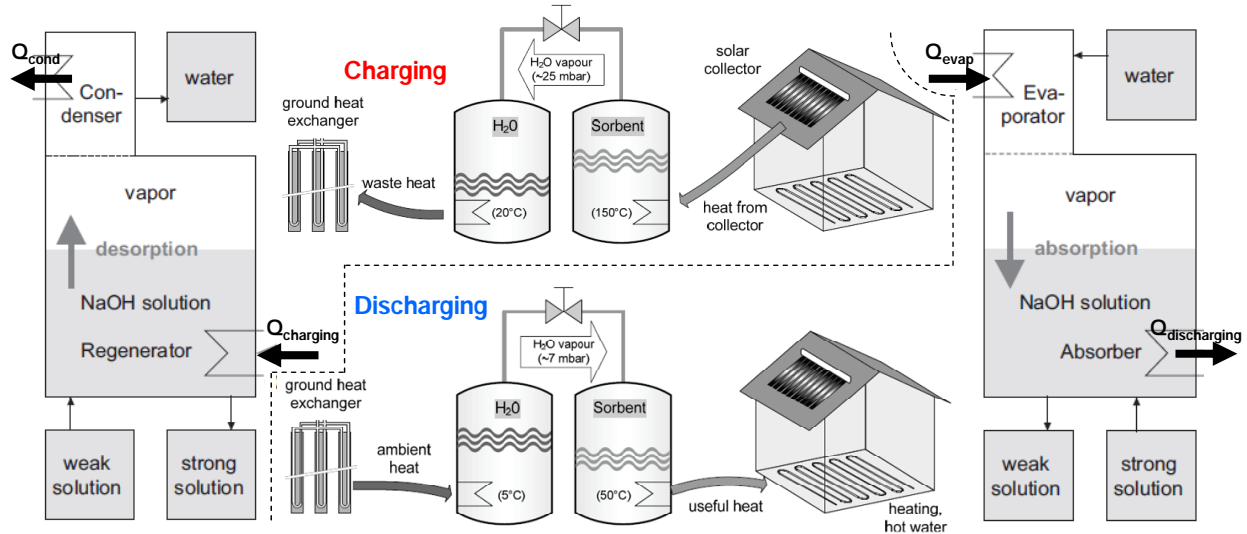


Figure i- 7. Principe d'un système fermé de stockage par absorption [81, 82].

Afin d'augmenter le niveau de la température de l'absorbeur durant la phase de décharge, notamment pour faire face aux besoins d'ECS ou pour réduire la température nécessaire à la charge (150 °C environ), un système à double-étages a été envisagé (Figure i- 8) et construit [81].

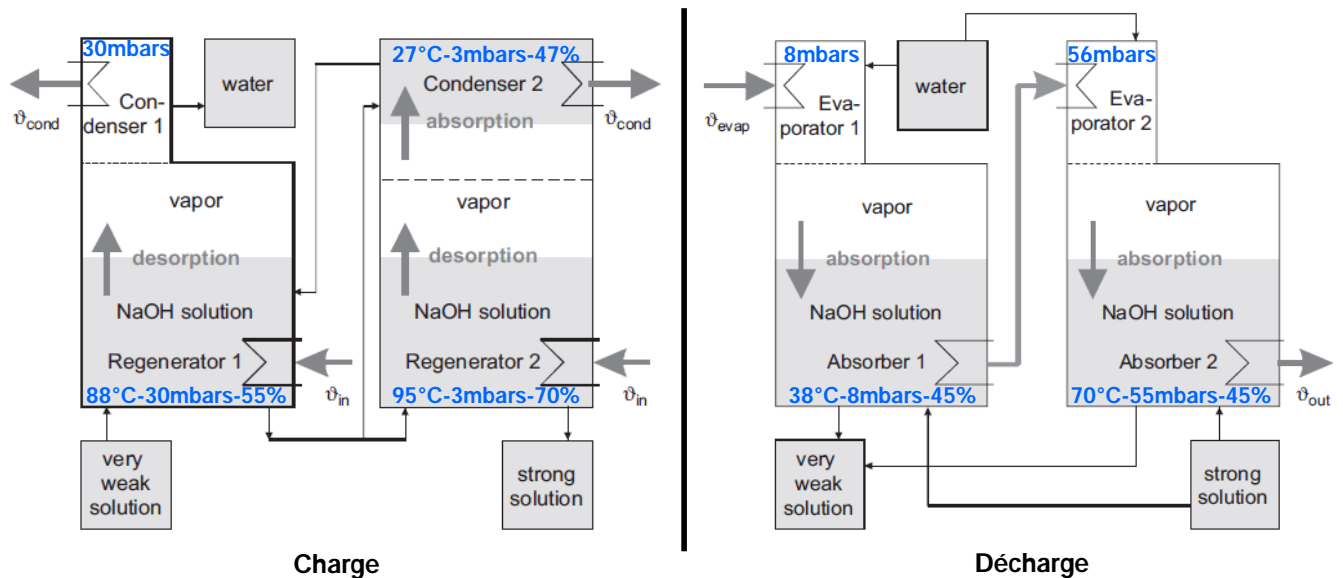


Figure i- 8. Principe du système fermé d'absorption à double-étages [82].

Le principe global est semblable au système à un seul étage avec un ajout d'un régénérateur 2, d'un condenseur 2 et d'un échangeur de chaleur. En phase de charge, la solution de NaOH sortant du générateur 1 est divisée en deux flux : le premier entre dans le condenseur 2 et le second dans le générateur 2. Le condenseur 2 fonctionne alors comme un absorbeur qui absorbe la vapeur désorbée au générateur 2. La solution de concentration intermédiaire (55% environ) quitte le condenseur 2 pour retourner dans le générateur 1. Comme la pression dans le régénérateur 2 est la même

que dans le condenseur 2 (3 mbars) mais plus basse que celle dans le générateur 1, on peut atteindre une concentration élevée de solution à une température plus basse (95 °C) que celle nécessaire à l'obtention de la même concentration dans le générateur 1 (150 °C).

En phase de décharge, la chaleur produite par le premier étage est utilisée pour évaporer l'eau dans le deuxième étage. La température ainsi obtenue à l'absorbeur 2 est plus élevée et la chaleur est utilisée pour l'ECS. Le principal inconvénient de ce système à double-étages est la diminution de la densité de stockage et la complexité du système qui requiert plus de réservoirs et d'échangeurs de chaleur. Qui plus est, les pertes thermiques occasionnées se multiplient d'où un COP plus faible par rapport au cycle à un étage [81]. Des calculs pour une maison individuelle au standard Maison Passive, en tenant compte des besoins de chauffage et de l'ECS, conduisent à une densité de stockage de 250 kWh· m⁻³.

II.3.3.2 LiCl—H₂O

Le TCA (Thermo-Chemical Accumulator) est un projet du Centre suédois de Recherche en Énergie Solaire (SERC). Le système, un cycle fermé d'absorption, peut fournir du froid ou de la chaleur suivant le mode de fonctionnement. La cristallisation de la solution est atteinte, ce qui a permis une augmentation de la densité de stockage et le COP [83, 84]. La densité de stockage de chaleur atteinte est de 253 kWh· m⁻³ de LiCl anhydre. Cependant, le coût du LiCl (Tableau i- 1) a conduit les auteurs à écarter l'idée du stockage à long terme comme envisagé initialement [44, 85]. Une machine basée sur cette technologie (Figure i- 9) est actuellement commercialisée par la société Climatewell [84], principalement comme machine de rafraîchissement solaire avec stockage de froid.

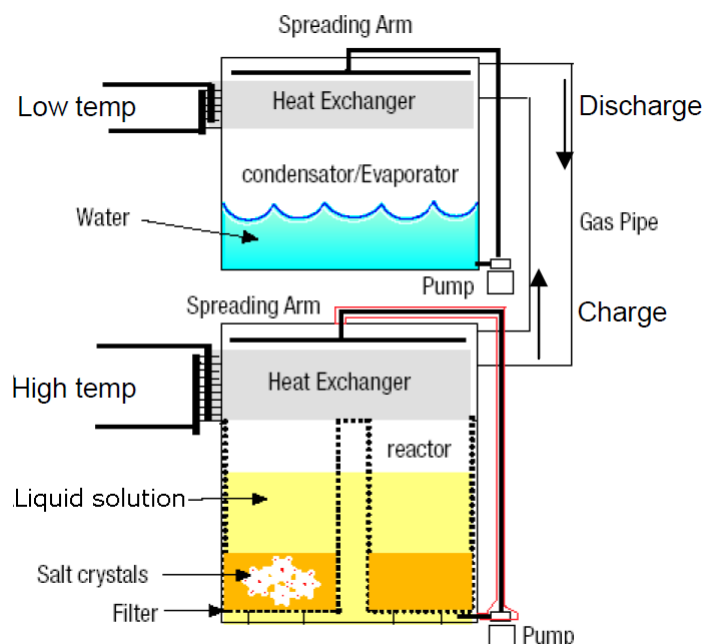


Figure i- 9. Schéma d'une unité du TCA [83].

On peut noter que le condenseur et l'évaporateur sont combinés de même que l'absorbeur et le désorbeur. Pour la charge, la solution diluée est envoyée dans un échangeur de chaleur et devient de plus en plus concentrée jusqu'à ce que des cristaux se forment. Ces derniers sont alors collectés dans un récipient lorsqu'ils chutent par gravité. Un filtre empêche que les cristaux ne soient pompés par la pompe de circulation. La vapeur d'eau qui est désorbée passe au condenseur. Le procédé est inversé pendant la phase de décharge où la solution absorbe, dans l'échangeur de chaleur, la vapeur d'eau produite dans l'évaporateur. La solution pauvre tombe dans le récipient où elle se sature grâce à la dissolution de cristaux.

La chaleur d'évaporation est fournie par le bâtiment (mode froid) ou par l'environnement (mode chaud). La chaleur de condensation est transférée à l'environnement (mode froid) ou au bâtiment (mode chaud). Les principales caractéristiques de la machine sont présentées au Tableau i- 3.

Tableau i- 3. Performances annoncées de la machine TCA ClimateWell 10 [84].

Mode	Capacité de stockage ^a	Puissance maximale ^b	COP électrique ^c	COP thermique
Froid	60 kWh	10/20 kW	77	68%
Chaud	76 kWh	25 kW	96	160%

^a Capacité totale du stockage (la machine commerciale comporte deux unités)

^b Puissance de rafraîchissement par unité: 10 kW froid est la puissance maximale.

Si les deux réservoirs sont utilisés en parallèle (mode double), la puissance de rafraîchissement maximale est de 20 kW et 25 kW en sortie chaud.

^c Coefficient de Performance (COP) électrique = froid ou chaleur produit(e) divisé(e) par la consommation électrique.

La densité de stockage globale de ce prototype TCA ($85 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$) est élevée par rapport à celle du prototype du EMPA (NaOH , $5 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$) alors que les deux matériaux ont pratiquement la même densité de stockage ($250 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$, Tableau i- 1). Ceci s'explique par la conception compacte de la TCA qui regroupe les réservoirs de stockage et les échangeurs dans une même enceinte alors que le prototype du EMPA est loin d'être optimisé. C'est un procédé à double-étages, donc assez encombrant, toujours à l'échelle de laboratoire. La dimension estimée pour stocker 1000 kWh de chaleur est sensiblement la même pour les deux prototypes, ce qui est cohérent puisque les matériaux ont la même densité de stockage. Cependant, elle est deux fois plus grande pour le prototype EMPA par rapport au TCA lorsqu'on considère un stockage de 70 kWh. Cela est sans doute dû à l'encombrement des unités du double-étages du EMPA qui n'évoluent d'ailleurs pas de façon directement proportionnelle à la quantité d'énergie à stocker. Le prix très élevé du LiCl ($3600 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$) ayant empêché son utilisation pour le stockage intersaisonnier, le NaOH s'avère assez prometteur par rapport à son prix.

II.3.3.3 $\text{CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$

Le chlorure de calcium été étudié en cycle fermé d'absorption grâce à un prototype construit par le LOCIE avec son partenaire SOLVAY [86, 87]. La capacité

de stockage issue de simulations du système est de $116 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ (en prenant en compte le volume des réservoirs de solution et d'eau) pour une restitution à 21°C [86, 87]. Les résultats expérimentaux sont satisfaisants en désorption mais décevants pendant la décharge, notamment à cause de problèmes d'entrée d'air dans le système. Le niveau de température de décharge de ce couple en absorption est également limité à cause de ses conditions d'équilibre thermodynamique.

II.4 Point sur l'étude bibliographique

De l'étude qui précède, il ressort que:

➡ La comparaison des systèmes basée sur la densité énergétique est assez compliquée parce que dans bien des cas, la valeur donnée concerne les matériaux de stockage, souvent même en ignorant par exemple le sorbat qui doit être également stocké dans le cas des systèmes fermés à sorption. La densité de stockage totale, incluant toutes les unités (tous les réservoirs, échangeurs de chaleur, humidificateur, etc.) est parfois à peine plus élevée que celle de l'eau à cause de l'espace nécessaire à l'installation de ces équipements [41]. Toutefois, puisque la densité de stockage d'énergie par chaleur sensible décroît rapidement avec le temps, même les systèmes pour une application de stockage longue durée ayant une densité de stockage modérée ne sont pas dénués d'intérêt ;

➡ La comparaison des systèmes fait ressortir un autre paramètre important : la température de restitution de la chaleur car d'elle dépend souvent la densité de stockage. La qualité de l'énergie devient donc aussi importante, de sorte que Hauer parle de stockage d'entropie [7]. Nombre de systèmes envisagés ne prennent pas en compte les besoins d'ECS soit parce que le niveau de température de restitution ne le permet pas, soit parce que la densité de stockage correspondante serait alors très faible ;

➡ Les composants tels que les réservoirs de stockage, échangeur de chaleur, et la main d'œuvre augmentent le coût des systèmes dans une large mesure [63-65]. Des progrès dans leur conception peuvent réduire les coûts;

➡ Une vitesse de sorption suffisante est nécessaire pour obtenir une puissance délivrée utilisable. Ceci peut conduire à des combinaisons de matériaux [24, 60, 66] et une conception spéciale du lit du sorbant [33, 46]. Ce recours à des matériaux composites devient de plus en plus systématique dans le cas des sorbants solides, les matrices poreuses, notamment des zéolithes, étant utilisées pour disperser et stabiliser le milieu tout en profitant de leur capacité de stockage.

➡ Les systèmes de stockage par sorption ont généralement besoin d'une source de chaleur de basse température en période de décharge, en particulier en hiver. Cette énergie nécessaire à l'évaporation (entre 5°C et 10°C ou plus) du sorbat est pratiquement équivalente à la quantité de chaleur utile qu'on peut espérer de ces

systèmes [33, 38, 44, 88]. Cette source, géothermique par exemple, doit être disponible en hiver et a donc besoin d'être gratuite pour la compétitivité du système [89]. Dans certains cas, notamment en thermochimie, la récupération d'une partie de la chaleur produite par la sorption peut être utilisée pour assurer l'évaporation [64];

➡ Si le sorbant a besoin d'être changé [36] après plusieurs milliers de cycle comme dans le cas des procédés de production de froid [20], cela ne constitue pas un problème pour un stockage à long terme où le nombre de cycle annuel est limité à quelques unités ;

➡ Dans certaines applications, le point crucial demeure la température de décharge [33]. Il est nécessaire d'élever la température du sorbant de la température ambiante (du stockage) à une température supérieure à la température de décharge, ce qui constitue des pertes thermiques sensibles au démarrage et à l'arrêt du cycle ;

➡ Le SSCS semble très compliqué, spécialement les systèmes fermés utilisant de l'eau comme fluide de travail avec la difficulté de maintenir le vide longtemps dans de grandes enceintes [20, 36] ;

➡ Les réacteurs séparés sont à préférer aux réacteurs intégrés. Le développement de concepts d'échangeurs adaptés [34] semble nécessaire ;

➡ Les matériaux actuellement étudiés en système fermé d'adsorption ne satisfont pas à l'objectif du SSCS [41] et semblent plutôt adaptés aux pompes à chaleur [31]. La sorption impliquant un liquide (absorption) pourrait cependant être plus adaptée aux applications de stockage que l'adsorption avec des solides parce que le liquide peut facilement être pompé d'un réservoir vers un autre en passant dans un réacteur [44];

➡ Les systèmes ouverts permettent d'augmenter la densité de stockage, notamment dans le cas de l'adsorption [61]. Cependant, les expériences présentées dans la littérature se font généralement dans des conditions difficilement satisfaisables en hiver dans le bâtiment, notamment des taux d'humidité de l'air de l'ordre de 60 voire 80%;

➡ Au niveau économique, la plupart des matériaux étudiés sont très chers [23, 25, 31, 63] (Tableau i- 1). Ils constitueraient le poste d'investissement le plus important [80]. La plupart des prototypes, lorsqu'ils sont concluants, aboutissent à des applications de pompe à chaleur à cause de ce coût [7, 19, 61, 90]. En effet, l'investissement étant élevé, le nombre de cycles et la quantité d'énergie fournie par période doivent être aussi élevés pour rendre le système économiquement pertinent, ce qui n'est pas le cas d'un stockage intersaisonnier [19].

➡ Enfin, au-delà de ces différents points, un certain nombre de verrous demeurent quand il s'agit des procédés à sorption dans leur généralité : distribution, étanchéité, dimensionnement et conception (pertes de charge, transfert de chaleur et de masse, maintien du vide à long terme), choix technologiques (type d'échangeurs de

chaleur, traitement des surfaces/revêtement des plaques), gestion de la cristallisation, conception des réacteurs, amélioration des films tombants, gestion du transitoire et influence des inerties, modélisation du transitoire, etc.

Il apparaît que l'absorption présente l'avantage d'offrir un bon coefficient de transfert de chaleur du sorbant aux échangeurs de chaleur puisque le transfert thermique dans les liquides est généralement plus élevé que dans les solides, surtout quand ces derniers sont poreux : la puissance spécifique est en effet un des problèmes rencontrés dans les procédés à adsorption qui utilisent des matériaux poreux. En plus, les phases liquides peuvent aisément être pompées d'un réservoir vers un autre à travers un réacteur. De fait, des pertes thermiques sensibles, intrinsèques au procédé, peuvent être limitées. Par ailleurs, très peu de procédé par absorption ont été étudiés dans le cadre du stockage à long terme par sorption. C'est ce qui a conduit au choix de l'étude d'un procédé de stockage basé sur l'absorption dans le cadre de cette thèse.

Tableau i- 4. Données sur les principales études sélectionnées dans la bibliographie.

Concept	Matériau/Couple	Conditions de fonctionnement	Nature de l'étude	Performances	Références
Physisorption fermée	Gel de silice—H ₂ O		Étude expérimentale du matériau et analyses théoriques	Les gels de silice n'offrent pas de potentiel intéressant pour le SSCS	[31, 44, 45] SPF
Physisorption fermée	Gel de silice—H ₂ O	20.4 m ² de capteurs plans avec ECS Charge : 88°C Décharge : 42°C	Prototypes HYDES puis MODESTORE	Prototype HYDES : 125 kWh· m ⁻³ Prototype MODESTORE : 50 kWh· m ⁻³ Le gel de silice n'est pas adapté au SSCS	[18, 33, 38, 41, 47] AEE-INTEC
Physisorption	Zéolithes—H ₂ O (zéolithes naturelles et zéolithe 13X)	Charge : 100 à 200°C	Expérimentale et comparatives des zéolithes naturelles avec la zéolithe 13X	Comportement des deux types de zéolithes identiques pour une température de désorption inférieure à 100°C.	[54]
Physisorption ouverte	Zéolithe—H ₂ O (zéolithe 13X)	Charge : 130°C Décharge : 65°C	Système de stockage sur un réseau de chauffage urbain en fonctionnement	chaleur : 124 kWh· m ⁻³ froid : 100 kWh· m ⁻³	[28, 38] ZAE Bayern
Physisorption ouverte	Zéolithe—H ₂ O (zéolithe 4A)	Charge : 180°C Décharge : ≈ 35°C	Prototype MONOSORP	120 kWh· m ³	[44, 46, 47, 91] ITW
Physisorption ouverte	Zéolithe 13X + alumine activée—H ₂ O	Charge : 250°C	Tests sur le matériau AA13X	200 kWh· m ⁻³ en utilisant 55 g de matériau. COP : 0.3-0.6	[58, 59]
Physisorption + Chimisorption ouverte	Zéolithe 13X + MgSO ₄ -H ₂ O	Charge : 150°C Décharge : 30°C	Tests sur 200 g du matériau composite ZM15 (zéolithe 13X imprégné de 15% en masse de MgSO ₄)	166 kWh· m ⁻³ = 0.18 kWh· kg ⁻¹	[56, 92] EDF R&D CETHIL
Physisorption + Chimisorption ouverte	Zéolithe 4A + MgSO ₄ -H ₂ O	Charge : 180°C Décharge : 50°C	Tests sur un matériau composite comportant 10% en masse de MgSO ₄	178 kWh· m ⁻³ Nécessite une source de chaleur à 20°C au minimum pour la décharge	[57, 65] ITW
Physisorption fermée	Charbon actif-Méthanol	Charge : 95°C Décharge : 35°C	Simulations numériques pouvant être suivies d'un prototype	60 kWh· m ⁻³	[60] BEMS
Chimisorption fermée ou ouverte	MgSO ₄ ·7H ₂ O → MgSO ₄ + 7H ₂ O	Charge : > 122 °C et < 150°C Décharge : < 122°C	Évaluations théoriques et caractérisation expérimentale du matériau	780 kWh· m ⁻³ théorique (MgSO ₄) mais la restitution est presque impossible dans des conditions pratiques d'utilisation	[41, 61, 63, 68, 69] ECN
Chimisorption ouverte	MgCl ₂ ·6H ₂ O → MgCl ₂ ·2H ₂ O + 4H ₂ O	Charge : 115-130°C Décharge : 35°C	Caractérisation de matériau	0.26 kWh· kg ⁻¹ Zéolithe 4A envisagé pour la stabilisation du matériau	[67] IEC

Concept	Matériau/Couple	Conditions de fonctionnement	Nature de l'étude	Performances	Références
Chimisorption ouverte	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	Charge : 150°C Décharge : 30-50°C	Caractérisation de matériau Prototype en cours de test avec matériau composite	Non indiquée	[66, 68, 69] ECN
Chimisorption ouverte	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	Décharge : 40-60°C	Caractérisation de 100 g matériau monohydrate	574 kWh· m ⁻³ théorique (CuSO ₄ ·H ₂ O) Nécessite une source de chaleur à 40°C au minimum pour la décharge	[65] ITW
Chimisorption ouverte	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	Charge : 900°C Décharge : 800°C	Caractérisation de 10 mg de matériau	626 kWh· m ⁻³ théorique (CaO) La carbonatation n'est pas complète contrairement à la décarbonatation Conductivité thermique et stabilité mauvaises	[70] ITW
Chimisorption ouverte	$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	Charge : > 500°C Décharge : 450°C	Caractérisation de 10 mg de matériau	410 kWh· m ⁻³ théorique (CaO) L'hydratation n'est pas complète contrairement à la déshydratation Conductivité thermique et stabilité mauvaises	[70] ITW
Chimisorption ouverte	$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	Charge : 550°C Décharge : 35°C	Caractérisation de 10 mg de matériau	0.39 kWh· kg ⁻¹ (Ca(OH) ₂) 6 W· g ⁻¹ pendant déshydratation 2 W· g ⁻¹ pendant hydratation	[67] IEC
Chimisorption fermée	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$	Charge : 80°C Décharge : moyenne = 52°C maximum = 65 °C	Prototype MCES : 175 g de Na ₂ S· 9H ₂ O + 75 g de graphite (augmenter la conductivité thermique) Stockage du froid et de la chaleur à court-terme	1.1 kWh· kg ⁻¹ (Na ₂ S, chaleur) COP = 1.11 (chaleur + froid)	[72, 73, 93] SERD
Chimisorption fermée	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} + 4.5\text{H}_2\text{O}$	Charge : 83°C Décharge : 35°C ?	Prototype SWEAT : 3 kg de matériau par module Stockage du froid et de la chaleur à court-terme	Chaleur : 1.1 kWh· kg ⁻¹ = 1980 kWh· m ⁻³ (Na ₂ S) ou 780 kWh· m ⁻³ (Na ₂ S· 5H ₂ O) Froid : 0.7 kWh· kg ⁻¹ = 1300 kWh· m ⁻³ (Na ₂ S) ou 510 kWh· m ⁻³ (Na ₂ S· 5H ₂ O)	[74] ECN
Chimisorption fermée	$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O}$	Charge : 70-80°C Décharge : 35°C	Prototype SOLUX : 170 kg de SrBr ₂ · H ₂ O (60 kWh de chaleur) Peut restituer 40 kWh de froid à 18°C	60 kWh· m ⁻³ de réacteur 12°C nécessaire à l'évaporateur	[75, 76] PROMES CEA-INES

Concept	Matériau/Couple	Conditions de fonctionnement	Nature de l'étude	Performances	Références
Chimisorption ouverte	$\text{CaCl}_2 \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2.3 \text{ H}_2\text{O}$	Charge : 150°C Décharge : 50°C (espéré pour évaporateur à 10°C)	Caractérisation de matériau (10 mg de $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$)	51-52°C au maximum à la restitution dans les conditions pratiques d'utilisation. Jusqu'à 87°C si réacteur et évaporateur maintenus à 25°C. Mais formation de gel ce qui réduit la porosité.	[68, 69] ECN
Chimisorption fermée	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Charge : 95°C Décharge : 35°C	Étude théorique	200 kWh· m ⁻³ (CaCl_2)	[60] BEMS
Physisorption + Chimisorption ouverte	Silicates + $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	Charge : 150°C Décharge : ?	Caractérisation de matériau	Le CaCl_2 est utilisée pour imprégner des silicates ce qui a permis d'améliorer la capacité de sorption du matériau composite ainsi obtenu.	[51] LICT (Slovénie)
Chimisorption ouverte	Bentonite + $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	Charge : ? Décharge : 35°C	Tests sur matériaux composites : imprégnation de bentonite par le CaCl_2	185 kWh· m ⁻³ : composite = bentonite + CaCl_2 (40%)	[57] ITW
Chimisorption ouverte	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$	Charge : 65°C Décharge : 25°C	Prototype avec 25 kg d'alun de potassium	240 kWh· m ⁻³	[78] PROMES CEA-INES
Chimisorption ouverte	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} + 13 \text{ H}_2\text{O}$	Charge : 150°C Décharge : 50°C (espéré pour évaporateur à 10°C)	Caractérisation de 10 mg matériau	51-52°C au maximum à la restitution dans les conditions pratiques d'utilisation. 35°C produite si évaporateur et réacteur maintenus à 25°C.	[68, 69] ECN
Absorption fermée	$\text{NaOH-H}_2\text{O}$	Charge : 100-150°C Décharge : 40-65°C	Tests préliminaires de charge sur un prototype de 8.9 kWh Prototype à double-étages en cours de construction.	250 kWh· m ⁻³ (NaOH) pour le simple-étage. Le double-étages est nécessaire pour produire l'eau chaude sanitaire à 65°C.	[81, 82] EMPA
Absorption fermée	$\text{LiCl-H}_2\text{O}$	Charge : 46-87°C Décharge : 30°C	Cristallisation dans le réservoir de stockage Tests sur prototype de 35 kWh	253 kWh· m ⁻³ (LiCl) Machine commercialisée pour le stockage du froid et de la chaleur à court-terme	[44, 83-85] SERC CLIMATEWELL
Absorption fermée	$\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	Charge : 70-80°C Décharge : 21°C	Tests sur prototype avec une capacité de stockage théorique de 15 kWh	Résultats satisfaisants en désorption mais décevants en absorption.	[86, 87] LOCIE SOLVAY

III. Objectifs de la thèse, enjeux scientifiques et technologiques

La présente thèse s'inscrit dans le cadre du projet PROSSIS, Procédé pour le Stockage Solaire Inter Saisonnier, financé par l'ANR-07-Stock-E-08. Le but de ce projet est de développer un procédé innovant pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire sous forme de potentiel chimique par procédé absorption pour couvrir les besoins de chauffage dans l'habitat.

Dans le projet de recherche SOLVAY, le LOCIE a initié l'étude du procédé de stockage par absorption dans le cadre d'une thèse intitulée « Stockage intersaisonnier d'énergie solaire pour l'habitat par absorption » [87]. Cette thèse, commencée une année avant la présente, a vu la construction d'un prototype pour le test du concept avec le couple d'absorption $\text{CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ (voir II.3.3.3). Une dizaine de tests a été effectuée à différentes conditions de fonctionnement. Comme les résultats expérimentaux ont été influencés par plusieurs facteurs tels que la présence d'air dans le système (en particulier pour la phase d'absorption), la précision des capteurs et des facteurs humains lors de l'opération, pour une meilleure compréhension du processus, une simulation dynamique a été développée. Une simulation globale annuelle a été effectuée afin d'étudier le fonctionnement annuel du système de stockage intersaisonnier en lien avec un système solaire et un bâtiment. La cristallisation n'a pu être abordée que d'un point de vue théorique.

La concomitance temporelle de ces deux projets n'a pas favorisé le retour d'expériences du premier au profit du second. Cette seconde étude est aussi une autre possibilité d'investigation de ce procédé en essayant de prendre en compte expérimentalement la gestion de la cristallisation. Il y a aussi des aspects technologiques, des réponses à apporter comme la gestion du vide, les types d'équipements qui seraient plus adaptés (technologies d'échangeurs par exemple), l'amélioration des performances énergétiques du procédé (grâce à des simulations paramétriques par exemple), la définition de paramètres de contrôle, etc.

Pour réussir le but assigné au projet PROSSIS, les objectifs à atteindre dans le cadre de cette thèse sont :

- ➡ une étude des couples pouvant être envisagés pour le procédé. Ce travail est effectué en commun avec la thèse du projet SOLVAY [87] ;
- ➡ la modélisation dynamique du procédé et sa simulation en vue d'évaluer les performances réelles du procédé et permettre une compréhension détaillée de son fonctionnement dans l'habitat ;

➡ la construction d'un prototype visant une compacité et une augmentation de la densité énergétique à travers la cristallisation d'une partie de la solution. Ce prototype est à soumettre à des expérimentations permettant de valider la modélisation et de démontrer la faisabilité du concept ;

➡ l'optimisation de la conception du procédé.

Le présent document qui sanctionne trois ans de travaux comprend trois grandes parties :

➡ une analyse préliminaire du procédé de stockage thermique à long terme par absorption pour en ressortir un certain nombre de points clés ;

➡ une partie consacrée à la modélisation et la simulation dynamique du procédé avec une étude paramétrique ;

➡ une dernière partie présentant le travail expérimental réalisé et les conclusions de cette étude.

Références

- [1] Johansson S. Design of aquifer thermal energy storage : a case study. Stockholm: Swedish Council for Building Research, 1989.
- [2] Citherlet S. A brief history of PCMs for heat storage. In: Thermal energy storage for solar and low energy buildings - State of the Art. Hadorn J-C, editor. Lleida, Spain: Servei de Publicacions de la Universitat de Lleida, 2005, pp. 63 - 9.
- [3] Solar Heating & Cooling Programme. International Energy Agency. [cited; Available from: <http://www.iea-shc.org>.
- [4] N'tsoukpoe KE, Le Pierrès N, Luo L. Stockage de chaleur solaire à long terme. Proceedings of the CIFEM 2010 (Colloque International Francophone d'Energétique Et Mécanique); 2010 Mai 16-20; Saly, Sénégal. 2010.
- [5] N'Tsoukpoe KE, Liu H, Le Pierrès N, Luo L. A review on long-term sorption solar energy storage. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009;13(9):2385-96.
- [6] Office de la Langue Française (OLF). Grand Dictionnaire Terminologique. Québec, Canada.
- [7] Hauer A. Sorption theory for thermal energy storage. In: Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption. Springer Netherlands, editor., 2007, pp. 393-408.
- [8] Inglezakis VJ, Pouloupoulos S. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications: Elsevier, 2006.
- [9] Armstrong F, Blundell K. Energy... beyond oil: Oxford University Press, 2007.
- [10] Global Encyclopaedia of Environmental Science, Technology and Management. In: Madan S, Madan P, editors. Delhi, INDIA: Dr. N.K. Singh; 2009.
- [11] Srivastava NC, Eames IW. A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems. Applied Thermal Engineering. 1998;18(9-10):707-14.
- [12] Mandelis A, Christofides C. Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensor Devices. Illustrated ed. New York: Wiley-Interscience, 1993.
- [13] Wang LW, Wang RZ, Oliveira RG. A review on adsorption working pairs for refrigeration. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009;13(3):518-34.
- [14] 2005 ASHRAE Handbook: Fundamentals. I-P Edition. Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers; 2005. p. 1.13-1.5
- [15] Wongsuwan W, Kumar S, Neveu P, Meunier F. A review of chemical heat pump technology and applications. Applied Thermal Engineering. 2001;21(15):1489-519.
- [16] Kawasaki H, Watanabe T, Kanzawa A. Proposal of a chemical heat pump with paraldehyde depolymerization for cooling system. Applied Thermal Engineering. 1999;19(2):133-43.
- [17] Ibrahim H, Ilinca A, Perron J. Energy storage systems--Characteristics and comparisons. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2008;12(5):1221-50.
- [18] Gartler G, Jähnnig D, Purkarthofer G, Wagner W. Development of a High Energy Density Sorption Storage System. Proceedings of the EUROSUN 2004; 2004 Jun 20-24; Freiburg, Germany. 2004.
- [19] Hauer A. Sorption Storages for Solar Thermal Energy –Possibilities and Limits. Proceedings of the EUROSUN 2008, 1st International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings; 2008 Oct 7-10 Lisbon, Portugal. 2008.
- [20] Demir H, Mobedi M, Ülkü S. A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2008;12(9):2381-403.
- [21] Ziegler F. State of the art in sorption heat pumping and cooling technologies. International Journal of Refrigeration. 2002;25(4):450-9.

- [22] Balaras CA, Grossman G, Henning H-M, Infante Ferreira CA, Podesser E, Wang L, et al. Solar air conditioning in Europe—an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007;11(2):299-314.
- [23] Le Pierrès N, Mazet N, Stitou D. Experimental results of a solar powered cooling system at low temperature. *International Journal of Refrigeration*. 2007;30(6):1050-8.
- [24] Le Pierrès N, Driss S, Nathalie M. Design of a thermochemical process for deep freezing using solar low-grade heat. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2008;47(3):484-9.
- [25] Berthiaud J, Mazet N, Luo L, Stitou D, Descamps I. Long-distance transport of thermal energy using sorption cycles. *Proceedings of the ATI Conference*; 2006 May 4–17; Milano, Italy. 2006.
- [26] Ma Q, Wang RZ, Luo L, Zaizhong X, Peng L. Transportation of low-grade thermal energy over long distance by ammonia-water absorption. *Chinese Science Bulletin*. 2009;54(6):948-57.
- [27] Kato Yukitaka. Chemical energy conversion technologies for efficient energy use. In: *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, Vol. 234. Springer Netherlands, editor., 2007, pp. 377-91.
- [28] Hauer A. Thermal energy storage with zeolite for heating and cooling applications. *Proceedings of the 3rd Workshop of Annex 17 ECES IA / IEA*; 2002 Oct 1-2; Tokyo, Japan. 2002.
- [29] Hadorn J-C. Advanced storage concepts for solar and low energy buildings (Presentation). *Proceedings of the ECOSTOCK*; 2006 May 31-Jun 2; Richard Stockton College, New Jersey. 2006.
- [30] Faninger G. Thermal Energy Storage. 2004. etn.wsr.ac.at.
- [31] Gantenbein P. Fundamental geometrical system structure limitations in a closed adsorption heat storage system. *Proceedings of the EUROSUN 2008, 1st International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings*; 2008 Oct 7-10; Lisbon, Portugal. 2008.
- [32] Zondag AH, Kalbasenka A, van Essen M. First studies in reactor concepts for Thermochemical Storage. *Proceedings of the EUROSUN 2008, 1st International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings*; 2008 Oct 7-10; Lisbon, Portugal. 2008.
- [33] Jaehnig D, Hausner R, Wagner W, Isaksson C. Thermo-chemical storage for solar space heating in single-family house. *Proceedings of the ECOSTOCK*; 2006 May 31-Jun 2; Richard Stockton College, New Jersey. 2006.
- [34] Azoumah Y, Mazet N, Neveu P. Constructal network for heat and mass transfer in a solid-gas reactive porous medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2004;47(14-16):2961-70.
- [35] Azoumah Y, Neveu P, Mazet N. Constructal design combined with entropy generation minimization for solid-gas reactors. *International Journal of Thermal Sciences*. 2006;45(7):716-28.
- [36] Bales C. Thermal Properties of Materials for Thermo-chemical Storage of Solar Heat. 2005. www.iea-shc.org.
- [37] Nunez T, Henning H-M, Mittelbach W. High Energy Density Heat Storage System—Achievements and Future Work. *Proceedings of the FUTURESTOCK 2003, 9th International Conference on Thermal Energy Storage*; 2003 Sep 1-4; Warsaw, Poland. 2003.
- [38] Hauer A. Adsorption systems for TES-Design and demonstration projects. In: *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, 2007, pp. 409-27.
- [39] MODESTORE Modular High Energy Density Sorption Storage. [cited 2010 Jan 15]; Available from: www.ise.fhg.de.
- [40] Hadorn J-C. IEA solar heating and cooling programme - Task 32: Advanced storage concepts for solar and low energy buildings. *Proceedings of the ECOSTOCK*; 2006 May 31-Jun 2; Richard Stockton College, New Jersey. 2006.
- [41] Bales C. Laboratory Tests of Chemical Reactions and Prototype Sorption Storage Units. 2008 [cited; Available from: www.iea-shc.org].
- [42] International Energy Agency (IEA). Compact Thermal Energy Storage: Material Development and System Integration. 2008. epos.ecn.nl.

- [43] Bakker M, van Helden WGJ, Hauer A. Advanced materials for compact thermal energy storage: a new Joint IEA SHC/ECES Task. Proceedings of the EUROSUN 2008, 1st International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings; 2008 Oct 7-10; Lisbon, Portugal. 2008.
- [44] Bales C. Final report of Subtask B "Chemical and Sorption Storage" The overview. 2008. www.iea-shc.org.
- [45] Gantenbein P, Brunold S, Flückiger F, Frei U. Sorption materials for application in solar heat energy storage. Institute für Solartechnik SPF, University of Applied Sciences Rapperswil, Switzerland. www.solarenergy.ch.
- [46] Kerskes H, Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW). Seasonal sorption heat storage. Proceedings of the Danvak seminar (Solar heating systems - Combisystems - Heat storage); 2006 Nov 14; DTU Lyngby, Denmark. 2006.
- [47] Hadorn J-C, Bales C, Streicher W, Drueck H. Projet 32: Concepts de stockage innovants pour bâtiments solaires et basse énergie. IEA SHC e-Newsletter - n ° 42007.
- [48] Freni A, Russo F, Vasta S, Tokarev M, Aristov YI, Restuccia G. An advanced solid sorption chiller using SWS-1L. Applied Thermal Engineering. 2007;27(13):2200-4.
- [49] Jänchen J, Ackermann D, Stach H, Brösicke W. Studies of the water adsorption on Zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat. Solar Energy. 2004;76(1-3):339-44.
- [50] Jänchen J, Ackermann D, Weiler E, Stach H, Brösicke W. Calorimetric investigation on zeolites, AlPO₄'s and CaCl₂ impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat. Thermochimica Acta. 2005;434(1-2):37-41.
- [51] Ristić A, Henninger SK, Kaučič V. Investigation on new water sorbent for heat storage. Proceedings of the International Conference for Sustainable Energy Storage; 2011 Feb 21-25; Belfast, Ulster. 2011.
- [52] Nielsen K. Thermal Energy Storage -A State-of-the-Art. A report within the research program Smart Energy-Efficient Buildings at the Norwegian University of Science and Technology and SINTEF. 2003.
- [53] Zeolith-Technologie GmbH. Cleantech for Cooling, Heating and Drying. 2008 [cited 24 Feb 2009]; Available from: www.zeo-tech.de.
- [54] Baoqi H, Hongyen Y, Dequan Y, Guoxi L. Utilization of natural zeolites for solar energy storage. In: Integrated energy systems in China - The cold Northeastern region experience. NAN L, BEST G, de Carvalho NETO CC, editors. Rome: FAO, 1994.
- [55] Alefeld G, Maier-Laxhuber P, Rothmeyer M. Thermochemical heat storage and heat transformation with zeolites as adsorbents. Proceedings of the IEA Conference on New Energy Conversion Technologies and their Commercialization; 1981 Apr 6-10; Vol. 1 Berlin. 1981. pp. 796-819.
- [56] Hongois S, Kuznik F, Stevens P, Roux J-J. Development and characterisation of a new MgSO₄-zeolite composite for long-term thermal energy storage. Solar Energy Materials and Solar Cells. 95(7):1831-7.
- [57] Kerskes H, Mette B, Asenbeck S, Drück H, Müller-Steinhagen H. Experimental and numerical investigations on thermo chemical heat storage. Proceedings of the EUROSUN 2010, 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings; 2010 Sep 28-Oct 1; Gratz, Austria. 2010.
- [58] Dicaire D, Tezel FH. Regeneration and efficiency characterization of hybrid adsorbent for thermal energy storage of excess and solar heat. Renewable Energy. 2011;36(3):986-92.
- [59] Dicaire D, Tezel FH. Study of adsorbent energy density and regeneration for long term thermal energy storage of solar and waste heat. Proceedings of the EFFSTOCK 2009; 2009 Jun 14-17; Stockholm, Sweden. 2009.
- [60] Hennaut S, Thomas S, André P, Courbon E, Le Berigot T, Frere M. Pré-dimensionnement par simulations dynamiques d'un réacteur de stockage thermochimique assurant l'autonomie d'un système solaire combiné. Proceedings of the Congrès Français de Thermique 2011; 2011 Mai 24-27; Perpignan, France. 2011.

- [61] Visscher K, Veldhuis JBJ. Comparison of candidate materials for seasonal storage of solar heat through dynamic simulation of building and renewable energy system. Proceedings of the The Ninth International building Performance Simulation Association; 2005 Aug 15-18; Montreal, Canada. 2005.
- [62] Visscher K, Energy research Center of the Netherlands (ECN). Simulation of thermo chemical seasonal storage of solar heat - Material selection and optimum performance simulation. Proceedings of the Workshop 2004 2nd workshop Matlab/Simulink for Building simulation; 2004 Oct 14-15; CSTB, Paris, France. 2004.
- [63] van Essen M, Zondag AH, Schuitema R, van Helden WGJ, Rindt CCM. Materials for thermochemical storage: characterization of magnesium sulfate. Proceedings of the EUROSUN 2008, 1st International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings; 2008 Oct 7-10; Lisbon, Portugal. 2008.
- [64] Hongois S. Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle. PhD thesis. Lingai L, Nolwenn LP, advisors. Lyon:Centre de Thermique de Lyon (CETHIL), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [65] Bertsch F, Mette B, Asenbeck S, Kerskes H, Müller-Steinhagen H. Low temperature chemical heat storage – an investigation of hydration reactions. Proceedings of the EFFSTOCK 2009; 2009 Jun 14-17; Stockholm, Sweden. 2009.
- [66] Zondag HA, Kikkert BWJ, Smeding S, Bakker M. Thermochemical seasonal solar heat storage with $MgCl_2 \cdot 6H_2O$: first upscaling of the reactor. Proceedings of the International Conference for Sustainable Energy Storage; 2011 Feb 21-25; Belfast, Ulster. 2011.
- [67] Opel O, Rammelberg HU, Gérard M, Ruck W. Thermochemical storage materials research - TGA/DSC-hydration studies. Proceedings of the International Conference for Sustainable Energy Storage; 2011 Feb 21-25; Belfast, Ulster. 2011.
- [68] van Essen M, Bleijendaal LPJ, Kikkert BWJ, Zondag AH, Bakker M, Bach PW. Development of a compact heat storage system based on salt hydrates. Proceedings of the EUROSUN 2010, 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings; 2010 Sep 28-Oct 1; Gratz, Austria. 2010.
- [69] van Essen VM, Cot Gores J, Bleijendaal LPJ, Zondag HA, Schuitema R, van Helden WGJ. Characterisation of salt hydrates for compact seasonal thermochemical storage. Proceedings of the ASME 3rd International Conference on Energy Sustainability; 2009 Jul 19-23; San Francisco, California, USA. 2009.
- [70] Schaube F, Wörner A, Müller-Steinhagen H. High temperature heat storage using gas-solid reactions. Proceedings of the EFFSTOCK 2009; 2009 Jun 14-17; Stockholm, Sweden. 2009.
- [71] Dinçer İ, Rosen MA. Energy Storage Systems. In: Thermal Energy Storage: Systems and Applications: John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 51-82.
- [72] Iammak K, Wongsuwan W, Kiatsiriroj T. Investigation of Modular Chemical Energy Storage Performance. Proceedings of the The Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE); 2004 Dec 1-3; Hua Hin, Thailand. 2004.
- [73] Wongsuwan W, T. R, C. C, Kiatsiriroj T. A performance study on a chemical energy storage system using sodiumsulphide-water as the working pair. Proceedings of the 6th IIR Gustav Lorentzen Natural Working Fluids Conference; 2004 Aug 29-Sep 1; Glasgow, UK. 2004.
- [74] Boer RD, Haije W, Veldhuis J, Smeding S. Solid Sorption Cooling with Integrated Storage: The SWEAT Prototype. Proceedings of the 3rd International Heat Powered Cycles Conference - HPC 2004; 2004 Oct 11-13; Larnaca, Cyprus. 2004.
- [75] Mauran S, Lahmidi H, Goetz V. Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60 kWh by a solid/gas reaction. Solar Energy. 2008;82(7):623-36.
- [76] Tanguy G, Papillon P, Paulus C. Seasonal storage coupled to a solar combisystem: Dynamic simulations for process dimensioning. Proceedings of the EUROSUN 2010, 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings; 2010 Sep 28-Oct 1; Gratz, Austria. 2010.

- [77] Liu H, N'Tsoukpoe KE, Le Pierrès N, Luo L. Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples. *Energy Conversion and Management*. 2011;52(6):2427-36.
- [78] Marias F, Tanguy G, Wyttenbach J, Rouge S, Papillon P. Thermochemical Storage: first results of pilot storage system with moist air. *Proceedings of the ISES World Congress; 2011 Aug 22-Sep 2; Kassel, Germany*. 2011.
- [79] Rambaud G. Problématique des transferts en milieu poreux réactif déformable pour procédés de rafraîchissement solaire. PhD thesis. Mauran S, Mazet N, advisors. Perpignan:PROMES-CNRS, Université de Perpignan, 2009.
- [80] Zondag AH, Kalbasenka A, van Essen M. An evaluation of the economical feasibility of seasonal sorption heat storage. *Proceedings of the 5th International Renewable Energy Storage Conference IRES 2010; 2010 Nov 22-24; Berlin, Germany*. 2010.
- [81] Weber R. Long-term heat storage with NaOH. *Proceedings of the EUROSUN 2010, 2nd International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings; 2010 Sep 28-Oct 1; Graz, Austria*. 2010.
- [82] Weber R, Dorer V. Long-term heat storage with NaOH. *Vacuum*. 2008;82(7):708-16.
- [83] Bales C, Nordlander S. TCA Evaluation - Lab Measurements, Modelling and System Simulations. Höskolan Dalarna, Borlänge, 2005. <http://dalea.du.se/research/archive/19a38b94-11eb-4c5d-832e-6acd7665d5e7/f4e034e8-0e0a-43a3-93ec-cc1bb66ebbe7.pdf>.
- [84] ClimateWell AB. Product description ClimateWell™10. 2008.
- [85] Bales C, Solar Energy Research Center (SERC). Chemical and sorption heat storage. *Proceedings of the Danvak seminar (Solar heating systems - Combisystems - Heat storage); 2006 Nov 14; DTU Lyngby, Denmark*. 2006.
- [86] Le Pierrès N, Liu H, Luo L. CaCl₂/H₂O absorption seasonal storage of solar heat. *Proceedings of the International Conference for Sustainable Energy Storage; 2011 Feb 21-25; Belfast, Ulster*. 2011.
- [87] Liu H. Stockage inter-saisonnier d'énergie solaire pour l'habitat par absorption. PhD thesis. Luo L, Le Pierrès N, advisors. Chambéry:LOCIE, Université de Grenoble, 2010. Available from: http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/57/41/80/PDF/V14-These_LIU_final.pdf.
- [88] Hadorn J-C, Wolfer U, Office fédéral de l'énergie OFEN. Programme « Solaire actif – Chaleur et Stockage de chaleur ». *Activités et projets en 2004*. 2005. www.solarenergy-thermal.ch.
- [89] Storch G, Hauer A, ZAE Bayern. Feasibility Study for Mobile Sorption Storage in Industrial Applications. [cited; Available from: www.iea-eces.org].
- [90] Aristov Y. New family of solid sorbents for adsorptive cooling: Material scientist approach. *Journal of Engineering Thermophysics*. 2007;16(2):63-72.
- [91] Bales C. Chemical and Sorption Storage - Selection of Concepts. 2005. www.iea-shc.org.
- [92] Hongois S, Stevens P, Coince A-S, Kuznik F, Roux J-J. Thermochemical storage using composite materials. *Proceedings of the EUROSUN 2008, 1st International Conference on Solar Heating, Cooling and Buildings; 2008 Oct 7-10; Lisbon, Portugal*. 2008.
- [93] Wongsuwan W. Performance Analysis of Reactor for Thermochemical Energy Storage (TCES). Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Chiang Mai University. Thailand, 2004.

Chapitre 1

***PRÉSENTATION
ET ANALYSE
PRÉLIMINAIRE
DU PROCÉDÉ***

I. Présentation du procédé envisagé

I.1 Principe de fonctionnement du procédé

Le principe de base d'un procédé de stockage de chaleur par absorption est proche de celui des pompes à chaleur à absorption avec une différence majeure. Une pompe à chaleur à absorption comprend habituellement deux boucles de circulation simultanées dans lesquelles deux apports de chaleur (désorbeur et évaporateur) et deux évacuations de chaleur (absorbeur et condenseur) sont requises. Par contre, un procédé de stockage de chaleur par absorption est discontinu et nécessite au moins deux réservoirs de stockage : un pour l'absorbant et l'autre pour l'absorbat.

La Figure 1- 1 présente le schéma de principe du stockage de chaleur solaire par absorption. Il fonctionne en mode charge lorsque la chaleur solaire est disponible et en mode décharge pendant les périodes de chauffage du bâtiment, en particulier en hiver.

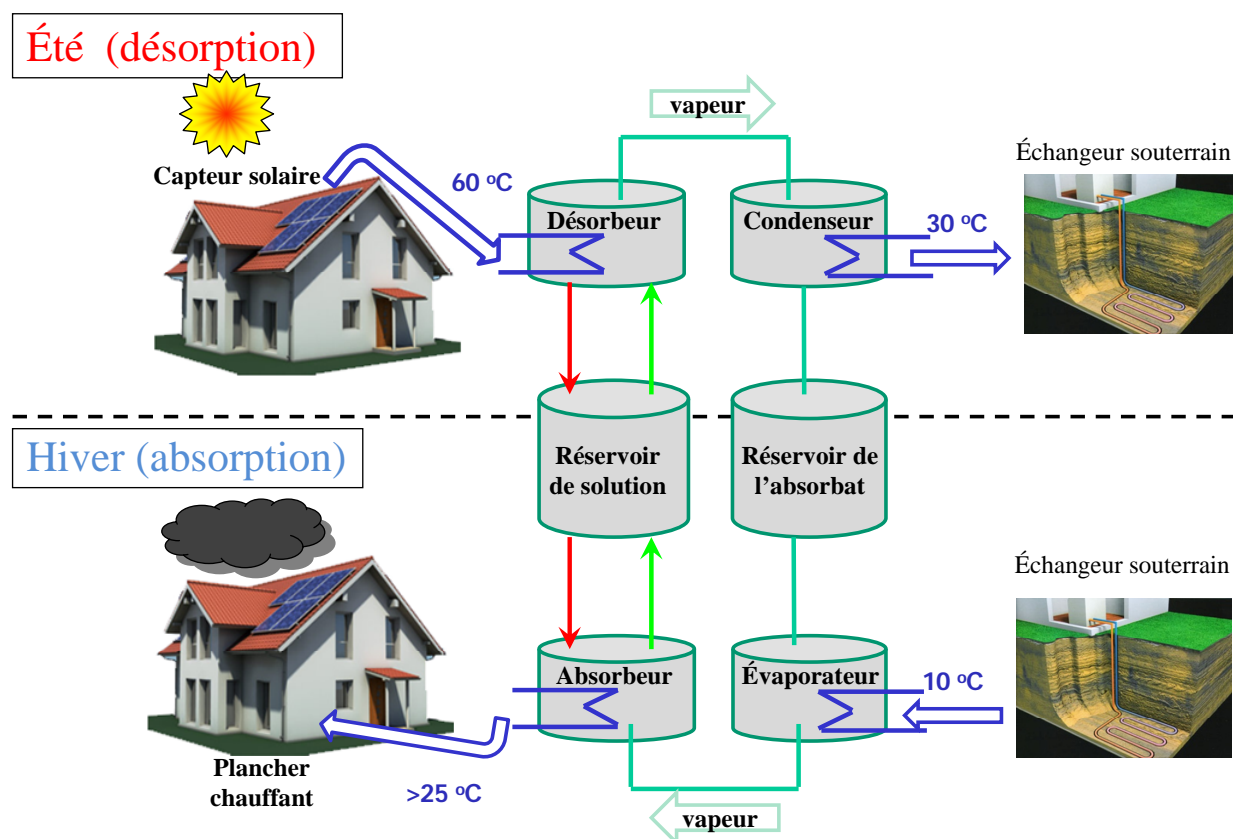


Figure 1- 1. Schéma du système de stockage de chaleur solaire par absorption.

En été, l'énergie solaire est absorbée par un capteur solaire et délivrée à la solution diluée transférée dans le désorbeur. La solution libère le sorbat sous forme de vapeur et devient plus concentrée. Ce sorbat est condensé à partir d'une source froide dans un condenseur, puis stocké dans un réservoir. La solution est stockée dans un

autre réservoir. Les réservoirs de stockage étant disjoints, il n'y a plus d'échange de masse et l'énergie peut donc ainsi être stockée sous forme de potentiel chimique aussi longtemps que souhaité.

En hiver, la solution concentrée absorbe dans l'absorbeur la vapeur du sorbat qui est évaporé dans l'évaporateur à partir d'une source de chaleur à basse température (une source géothermique par exemple). La chaleur de ce phénomène exothermique est récupérée pour le chauffage du bâtiment.

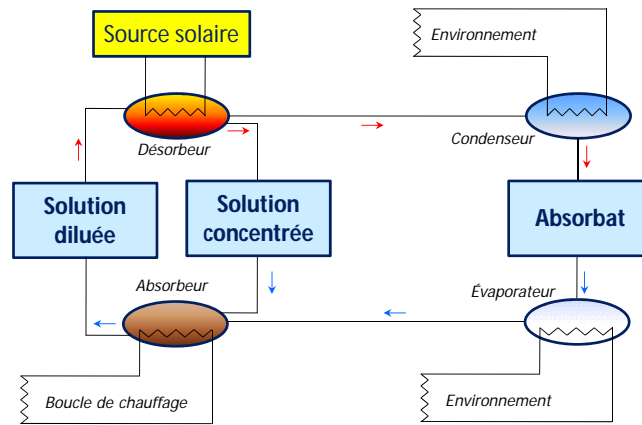
Lors de la phase de restitution d'énergie, plus la quantité de sorbat disponible à absorber par la solution concentrée de sorbant est grande, plus la chaleur de sorption à récupérer est grande. De fait, pour une solution aqueuse saline, pendant la phase de désorption qui correspond au stockage de l'énergie, plus on extrait d'eau de la solution aqueuse, plus on stocke d'énergie. Si la concentration atteint la limite de solubilité de la solution à la température de stockage, la solution se cristallise partiellement.

Le condenseur échange de l'énergie avec l'environnement à travers un dissipateur (phase de charge) et l'évaporateur avec une source de chaleur basse température (phase de décharge). Une tour de refroidissement et une source géothermique peuvent être utilisées respectivement pour les périodes de charge et de décharge. Une source géothermique peut également assurer ces deux fonctions.

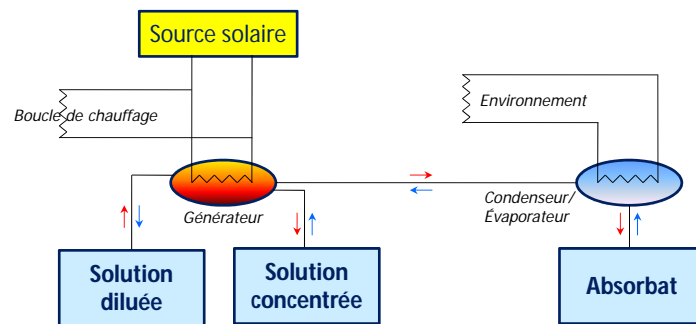
I.2 Configuration du procédé : choix des composants

Comme cela est apparu dans l'étude bibliographique, le nombre de composants mis en œuvre peut avoir une influence importante sur le coût et la densité de stockage. Nous examinons ici différentes configurations qui peuvent convenir au procédé que nous envisageons.

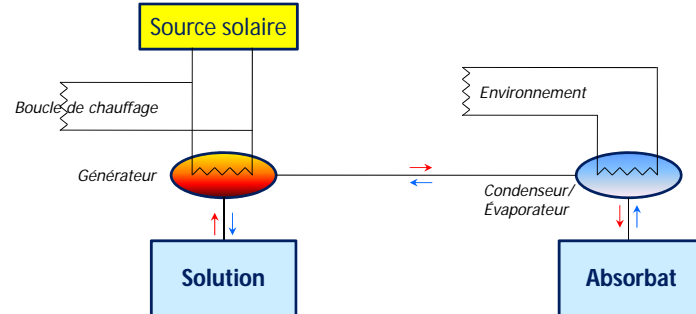
La configuration la plus simple (Figure 1- 2a) est proche de celle d'une machine à absorption classique. Elle comporte un condenseur et un évaporateur, un absorbeur et un désorbeur, trois réservoirs de stockage destinés à stocker séparément la solution concentrée, la solution diluée et l'eau. Avec une source intermittente comme l'énergie solaire (température alimentant le désorbeur variable), la concentration de la solution sortant du désorbeur peut varier beaucoup durant la période de charge. Le contrôle de la concentration de la solution concentrée de même que celui de la concentration finale envisagée dans le réservoir de solution concentrée est donc difficile. Par ailleurs, la concentration maximale qu'on peut atteindre est directement limitée par la température fournie par la source puisqu'il n'y a qu'un seul passage du contenu du réservoir de solution diluée dans le désorbeur.



(a) configuration « éclatée »



(b) configuration « intermédiaire »



(c) configuration « compacte »

Figure 1- 2. Différentes configurations envisageables pour le procédé de stockage par absorption.

On peut envisager un système intermédiaire (Figure 1- 2b) qui supprime deux composants. En effet, le procédé de stockage dans le bâtiment suppose que l'absorbeur et le désorbeur ne fonctionnent pas simultanément puisque le système est soit en charge (stockage) soit en décharge (phase de déstockage). De fait, le désorbeur peut être conçu de façon à pouvoir également fonctionner comme un absorbeur. De même, le condenseur peut être utilisé comme un évaporateur suivant les phases de fonctionnement. L'investissement et l'entretien en matière d'équipements dans ce cas est probablement moindre par rapport à la configuration éclatée. Il en est de même pour l'encombrement spatial du système. Dans cette configuration, l'échangeur qui

fait office de désorbeur et d'absorbeur sera parfois appelé générateur, et celui qui fait office de condenseur et d'évaporateur désigné par condenseur dans ce document.

Une troisième configuration (Figure 1- 2c), encore plus compacte, et a priori moins coûteuse, est similaire à la configuration précédente avec un seul réservoir de stockage de solution. Elle est bien adaptée à l'énergie solaire parce que la concentration maximale qu'on peut atteindre n'est pas directement limitée par la température qu'on peut atteindre avec les capteurs solaires. En effet, chaque désorption supplémentaire correspond à une perte d'eau ce qui fait donc augmenter la concentration globale dans le réservoir de solution. Cependant, en période de décharge, la température de décharge diminue au cours du temps parce que la concentration de la solution dans son réservoir diminue. Cette configuration peut demander plus d'énergie pour la charge à cause de la recirculation de la solution (plusieurs passages dans le désorbeur) donc entraîner une dégradation du rendement (Voir § IV.1.1). L'Annexe A présente un cas particulier où cette configuration « compacte » ne peut être envisagée.

Les implications de ces différentes configurations sont récapitulées dans le Tableau 1- 1.

Eu égard aux avantages qu'elle présente, la configuration compacte a été retenue dans le cadre de ce travail. Elle est en outre la seule des trois configurations à permettre d'envisager la cristallisation d'une partie de la solution dans le réservoir de solution. L'impact de la diminution de la température de l'absorption avec le temps peut être atténué par le fait que les demandes de chaleur diminuent également vers la fin de la période de décharge (fin de l'hiver).

Par ailleurs, l'idée d'admettre la cristallisation dans le réservoir de solution, qui sera détaillée dans les chapitres suivants, permet de produire une température de décharge relativement constante tant que du cristal est présent dans le réservoir de solution (puisque la solution y est alors à saturation).

Tableau 1- 1. Caractéristiques des différentes configurations envisageables pour le procédé de stockage par absorption.

Configuration	Composants	Implications
Éclatée	1 désorbeur 1 absorbeur 1 condenseur 1 évaporateur 1 réservoir de solution concentrée 1 réservoir de solution diluée 1 réservoir d'eau	(-) Coût élevé d'investissement et d'entretien (-) Encombrement important (-) Plus de pompes de circulation (-) Concentration maximale directement limitée par le capteur solaire (-) Contrôle difficile de la concentration à moins de disposer d'une source de chaleur à température constante (+) Température de décharge stable au cours d'une saison
Intermédiaire	1 générateur 1 condenseur 1 réservoir de solution concentrée 1 réservoir de solution diluée 1 réservoir d'eau	(-) Concentration maximale directement limitée par le capteur solaire (-) Contrôle difficile de la concentration (-) Plus de pompes de circulation (+) Coût modéré (+) Encombrement moyen (+) Température de décharge stable au cours d'une saison
Compacte	1 générateur 1 condenseur 1 réservoir de solution 1 réservoir d'eau	(-) Température de décharge variable durant la décharge (-) Peut demander plus d'énergie pour la charge donc dégradation du rendement (-) Peut ne pas convenir dans certains cas particuliers (voir Annexe A) (+) Coût a priori plus bas que les deux précédents (+) Encombrement réduit (+) Beaucoup plus de régulation (+) Cristallisation possible dans le réservoir de solution

II. Choix du couple d'absorption

Différents couples d'absorption susceptibles de satisfaire les critères de sélection présentés dans l'introduction générale ont fait l'objet d'une évaluation avant et au début [1-3] de cette thèse. Aux précédents critères (Introduction générale, II.2) s'ajoutent, le cas échéant, la rapidité de dissolution du cristal en contact avec une solution non saturée afin de disposer d'une solution toujours suffisamment concentrée pendant la phase de décharge.

Les principaux points de comparaison des couples étudiés ($\text{CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, Glycérine $\text{--H}_2\text{O}$, $\text{KOH--H}_2\text{O}$, $\text{LiBr--H}_2\text{O}$, $\text{LiCl--H}_2\text{O}$, $\text{NaOH--H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O--NH}_3$) [2] sont résumés dans le Tableau 1- 2. Les calculs de densité sont faits pour les mêmes conditions opératoires :

Température du condenseur = 30°C

Température minimale de production de chaleur dans l'absorbeur = 20°C

Température des réservoirs de stockage = Température de l'évaporateur = 10°C

La démarche de dimensionnement sera présentée pour l'exemple du couple $\text{LiBr--H}_2\text{O}$ à la section IV de ce Chapitre.

Une première comparaison est faite en considérant un stockage sans cristallisation (Tableau 1- 2). Pour les solutions salines, la concentration maximale dans le réservoir de solution est alors une valeur voisine de la limite de solubilité de la solution à la température des réservoirs de stockage retenue, soit 10°C . Pour les couples Glycérine $\text{--H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O--NH}_3$, il n'y a pas de cristallisation, quelle que soit la concentration de la solution. Il a donc été décidé une concentration maximale de 90 m% à cause des difficultés pour atteindre une concentration de 100 m%. Pour le couple $\text{H}_2\text{O--NH}_3$, l'eau étant l'absorbant, la concentration minimale de NH_3 dans le mélange correspondant est ainsi de 10 m%. La seconde comparaison considère le stockage avec de la cristallisation dans le réservoir de solution. La concentration globale maximale dans le réservoir de solution est celle qui permet d'avoir une masse de cristal représentant 80% de la masse totale du contenu du réservoir de stockage de solution (voir § IV.1.4).

Les prix présentés (Tableau 1- 2) sont à considérer de façon relative, étant donné qu'ils varient dans le temps et l'espace. En effet, il est difficile d'avoir des prix fiables pour de grandes quantités (quelques tonnes pour le stockage) de produits qui ne sont pas produits en masse. En l'occurrence, le prix est donné pour le matériau de stockage différent de l'eau en considérant la même pureté de matériau ($>99\%$), sur le marché chinois (décembre 2008). Le rendement correspond à la chaleur délivrée par l'absorption divisée par la chaleur utile nécessaire à la désorption.

Tableau 1- 2. Éléments de comparaison des différents couples étudiés.

Couple		CaCl ₂ -H ₂ O	Glycérine-H ₂ O	KOH-H ₂ O	LiBr-H ₂ O	LiCl-H ₂ O	NaOH-H ₂ O	H ₂ O-NH ₃
Prix (€ par tonne de matériau de stockage) ^a		350	500	1200	5000	6000	3000	400
NFPA 704 ^b	Santé	2	1	3	2	2	3	3
	Inflammabilité	0	1	0	0	0	0	1
	Instabilité/Réactivité	1	0	1	0	0	1	0
Stockage sans cristallisation	Concentration après désorption [m%]	39.8	90.0	50.8	58.8	44.3	33.5	90.0
	Température de désorption [°C]	44.8	53.0	63.0	72.0	65.6	50.0	155.5
	Densité de stockage [kWh· t ⁻¹] ^c	254	54	727	561	1219	433	366
	Volume de solution [m ³ /1000 kWh]	8.4	20.0	3.2	3.2	2.5	6.5	10.2
	Pression absolue dans le procédé [mbar]	12–42	12–42	12–42	12–42	12–42	12–42	615–1167
	Rendement ^d	0.909	0.545	0.830	0.850	0.950	0.750	0.665
Stockage avec cristallisation ^f	Concentration après désorption [m%]	48.5	–	58.8	68.3	52.1	37.8	–
	Température de désorption [°C]	54.2	–	84.0	93.3	77.6	57.0	–
	Densité de stockage [kWh· t ⁻¹] ^c	562	–	916	723	1426	662	–
	Volume de solution [m ³ /1000 kWh] ^e	3.8	–	2.5	2.5	2.1	4.3	–
	Pression absolue dans le procédé [mbar]	12–42	–	12–42	12–42	12–42	12–42	–
	Rendement ^d	0.885	–	0.856	0.835	0.923	0.767	–

a : Le prix est donné pour le matériau de stockage différent de l'eau en considérant la même pureté de matériau (>99%). Ces prix sont à considérer de façon relative, étant donné qu'ils varient dans le temps et l'espace.

b : NFPA : un standard qui définit les principaux risques liés à chaque produit sur une échelle qui va de 0 (sans danger) à 4 (risques très élevés).

c : La densité de stockage est donnée par rapport aux sels anhydres, la glycérine et l'ammoniaque.

d : Ici, rendement = chaleur délivrée par l'absorption divisée par la chaleur nécessaire à la désorption.

e : Volume maximal, en considérant la plus faible densité de la solution au cours d'un cycle.

f : Le cristal représente 80% de la masse du contenu du réservoir de stockage de solution.

Le chlorure de lithium (LiCl) apparaît de loin être le plus à même de fournir les meilleures performances (Tableau 1- 2). Son seul désavantage semble être le prix, prix qui doit en réalité être pris avec beaucoup de prudence. Par exemple pour Gommed et al. [4], le prix du CaCl_2 est 20 à 60 fois moins cher que celui du LiCl tandis que le prix du LiBr est environ le double du LiCl. D'autres auteurs considèrent également le LiCl toujours moins cher et moins corrosif que le LiBr [5, 6]. Cependant, sa plus grande viscosité fait craindre de moindres coefficients de transferts de chaleur [5]. La forte viscosité constitue également une charge importante pour les pompes de circulation de la solution qui peuvent d'être d'ailleurs endommagées [5]. Le mélange de solutions de LiBr et de LiCl conduit à une solution de viscosité plus importante que celle de chacune des deux mais réduit les risques de cristallisation pour la seconde car sa plage de solubilité est plus étroite.

Le couple LiBr– H_2O a finalement été retenu parce qu'il est bien connu dans les procédés à absorption et donc bien documenté dans la littérature. Ses conditions d'équilibres thermodynamiques permettent des températures de fonctionnement du procédé adaptées à un couplage avec des capteurs solaires plans et un système de chauffage par plancher chauffant.

Cependant, le coût élevé du LiBr ne permet pas a priori d'envisager une application commerciale de cette technologie à l'échelle d'une maison individuelle. De plus, la solution formée est visqueuse et corrosive. Néanmoins, pour cette étude préliminaire de démonstration de la faisabilité du stockage, ce couple devrait permettre d'obtenir des résultats représentatifs.

Le Tableau 1- 3 présente quelques propriétés du LiBr.

Tableau 1- 3. Propriétés du bromure de lithium. [7, 8]

Formule brute	LiBr
Apparence	Solide poudreux ou en cristaux, blanc, inodore
Masse molaire	$86.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse volumique (anhydre)	$3464 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Température de fusion	$550 \text{ }^\circ\text{C}$
Inflammabilité	Ininflammable

La coordinence du lithium est de 4 ce qui signifie que lorsque la concentration de la solution dépasse 55.6 m%, il n'y a plus de molécules d'eau libre [9, 10]. La viscosité de la solution est ainsi deux fois plus grande en passant de 50 m% à 60 m% [11] ce qui ne manquera pas d'influencer les transferts de chaleur, toutes choses étant égales par ailleurs. De ce fait, les solutions de 50 m% et 60 m% peuvent être traitées comme deux absorbants différents [9].

III. Définition du cycle annuel de stockage avec le LiBr–H₂O

Le système de stockage de chaleur solaire par absorption basé sur le LiBr tel que nous l'avons envisagé est schématisé à la Figure 1- 3. Comme suggéré dans la section 1.2, le procédé comprend quatre composants principaux : un générateur qui peut fonctionner en désorbeur ou en absorbeur, un condenseur qui peut également fonctionner en mode évaporateur, un réservoir de stockage de solution aqueuse de LiBr et un réservoir d'eau.

Le cycle thermodynamique annuel associé est représenté sur le diagramme de Dühring à la Figure 1- 4.

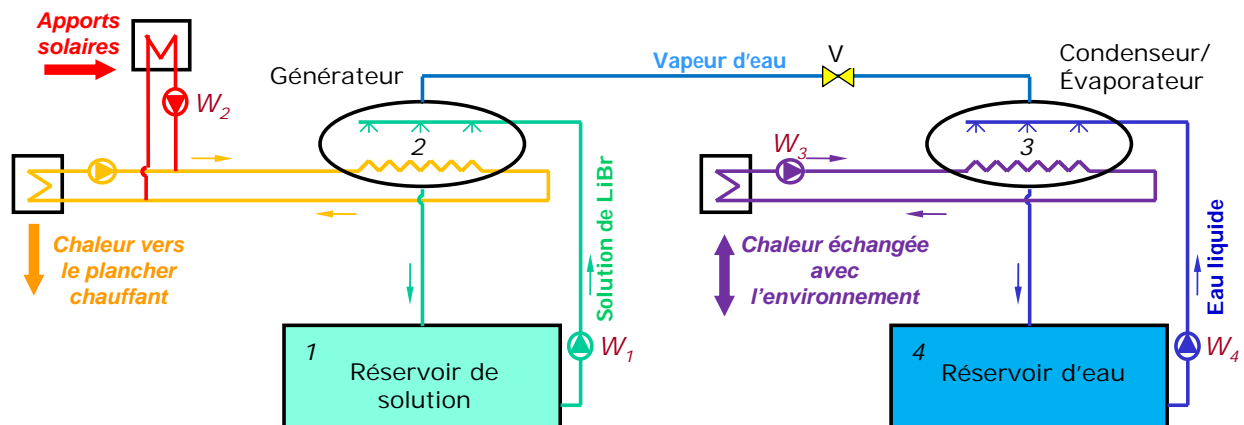


Figure 1- 3. Schéma du système de stockage de chaleur solaire par absorption.

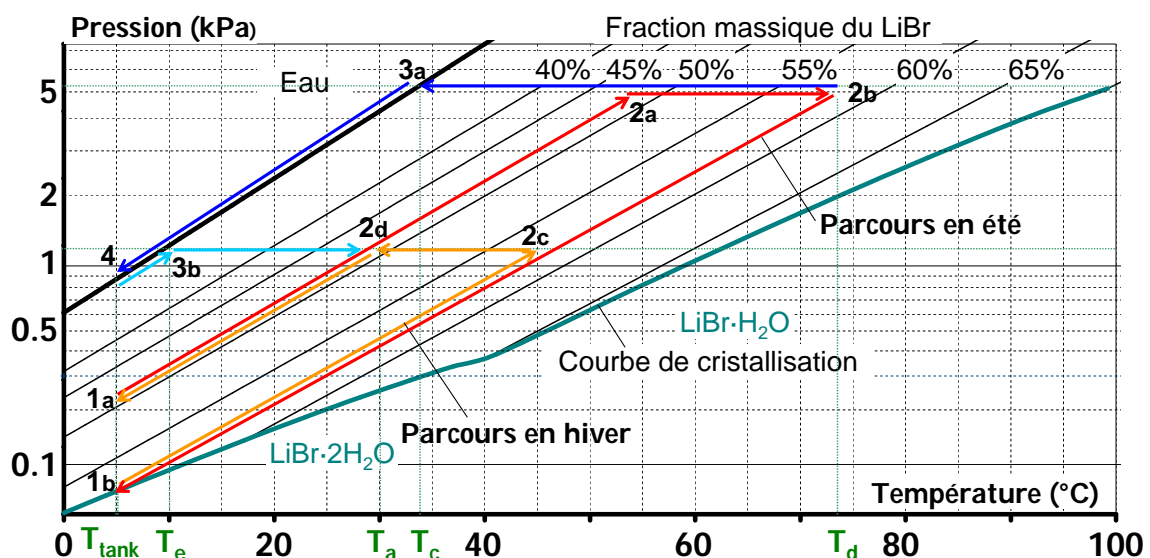


Figure 1- 4. Cycle annuel thermodynamique du procédé de stockage de chaleur sur le diagramme de Dühring du LiBr–H₂O.

Au début de la période de charge, en été, la solution, qui a une faible concentration massique en LiBr (par exemple 48 m% de LiBr), est à la température des réservoirs de stockage T_{tank} (point 1a). Lorsque des apports solaires sont disponibles, cette solution diluée est pompée du réservoir de solution vers le désorbeur par la pompe W_1 .

Elle est alors chauffée par l'énergie fournie par les capteurs solaires thermiques et monte en pression jusqu'à ce que l'équilibre liquide/vapeur soit atteint dans le condenseur (point 2a) : c'est un transfert de chaleur sensible. Si l'apport de chaleur continue et le niveau de température est suffisant, la solution libère de la vapeur d'eau et se concentre (point 2b) tandis que la vapeur se condense au condenseur (point 3a) : c'est la phase efficace de la désorption. L'eau liquide quitte le condenseur et s'accumule dans le réservoir d'eau où elle se refroidit progressivement jusqu'à la température de stockage (point 4). Les débits d'eau et de solution qui circulent sont en effet très faibles devant les masses contenues dans les réservoirs de stockage qui, a priori, ne sont pas isolés. La chaleur de condensation peut être rejetée dans l'environnement, ou utilisée pour le préchauffage d'ECS, par exemple. Pendant ce temps, la solution concentrée (en LiBr), qui sort du désorbeur, circule vers le réservoir de solution où elle se refroidit progressivement jusqu'à la température de stockage (point 1b).

A mesure que la charge continue, la masse de solution dans le réservoir de solution diminue progressivement tandis que sa concentration augmente jusqu'à une valeur donnée (par exemple 58 m%). Il en est de même pour l'eau désorbée et condensée qui s'accumule dans le réservoir d'eau. En bloquant le transfert de masse entre le réservoir de solution et les autres composants du procédé par la fermeture de la vanne de connexion V, cette chaleur de sorption peut être stockée avec des pertes thermiques a priori faibles, puisque l'énergie est stockée sous forme de potentiel chimique.

En période de chauffage, en particulier en hiver, la vanne de connexion V est ouverte et la solution concentrée est transférée à l'absorbeur par la pompe W_1 tandis que l'eau est pompée de son réservoir vers l'évaporateur où elle s'évapore (point 3b) grâce à de la chaleur extraite du sol, à $T_e = 10^\circ\text{C}$ par exemple. La vapeur d'eau qui est produite dans l'évaporateur est absorbée par la solution jusqu'à l'équilibre de pression dans le générateur et l'évaporateur (point 2c). La chaleur nécessaire à cette évaporation à basse température, est apportée par exemple par une source géothermique. Suit l'absorption à pression constante (2c→2d) et la chaleur produite par ce phénomène exothermique est évacuée par le fluide caloporteur de la boucle de chauffage. La solution diluée obtenue (point 2d) retourne dans le réservoir de solution (point 1a).

Le précédent tracé du cycle est théorique et présenté à des fins explicatives. En particulier, l'état 2c est un liquide hors équilibre, donc sa pression et sa concentration

peuvent être indiquées sur le diagramme mais pas sa température. Par ailleurs, la température, la concentration et la pression dans les composants changent tout au long de l'année.

Durant une année, il peut également y avoir plusieurs phases de charge et de décharge partielles, en fonction de la disponibilité de la chaleur solaire et de la demande de chauffage.

IV. Dimensionnement statique du procédé

Le couple d'absorption $\text{LiBr-H}_2\text{O}$ ayant été retenu, l'objectif de cette section est de présenter le dimensionnement statique du procédé et d'introduire quelques éléments d'analyse préliminaire du procédé.

IV.1 Éléments d'analyse préliminaire du procédé

IV.1.1 Pertes de circulation

La chaleur fournie pour la désorption est utilisée sous deux formes : une chaleur sensible et une chaleur latente de désorption (Figure 1- 5).

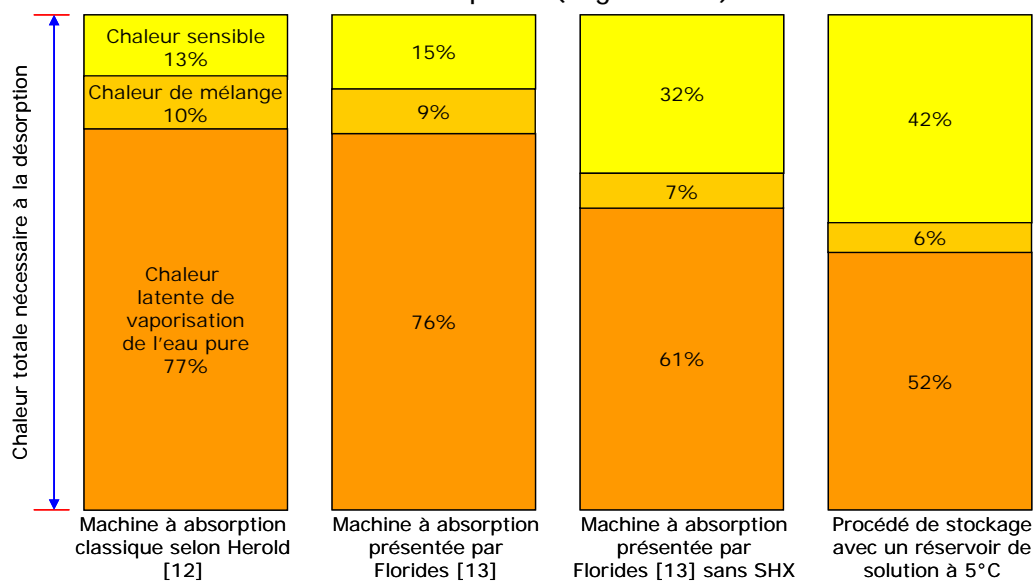


Figure 1- 5. Comparaison des contributions de la chaleur de désorption entre une machine à absorption classique $\text{LiBr-H}_2\text{O}$ et un procédé de stockage de chaleur par absorption dans les mêmes conditions opératoires.

La première représente l'énergie requise pour élever la température de la solution entrant dans le désorbeur à la température de saturation ($1a \rightarrow 2a$, Figure 1- 6). La seconde consiste en la chaleur de vaporisation de l'eau pure et la chaleur de mélange de la solution aqueuse: elle correspond à la phase effective de la désorption c'est-à-dire la libération de la vapeur d'eau ($2a \rightarrow 2b$). Dans une machine à froid à absorption utilisant le LiBr , la chaleur sensible équivaut à environ 13% de la chaleur totale nécessaire [12]. Dans le procédé de stockage cependant, la part de cette énergie est plus grande parce que la température de la solution entrant au désorbeur est plus faible (environ 5°C ou 10°C) alors qu'elle est généralement d'au moins 30°C (sortie de l'absorbeur) pour une machine à absorption classique basée sur le LiBr [13]. Cette énergie, qui est rejetée à l'environnement lorsque la solution chaude sortant du désorbeur retourne dans le réservoir de solution, est appelée « pertes de circulation » dans ce document.

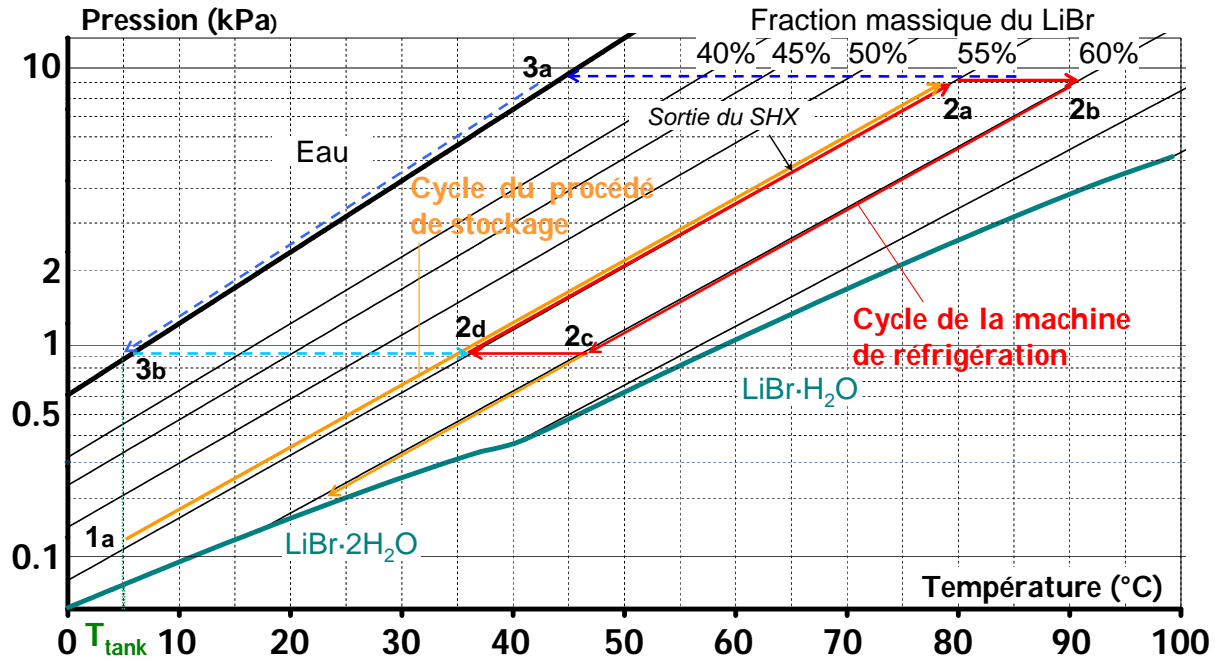


Figure 1- 6. Cycles comparés d'une machine à de réfrigération à absorption et du procédé de stockage.

Par exemple, en considérant la machine frigorifique présentée par Florides et al. [13], cette chaleur sensible est d'environ 15% avec l'utilisation d'un récupérateur de chaleur (économiseur) et 30% sans le récupérateur (Figure 1- 5). Le cycle de la machine classique et celui du procédé de stockage sont représentés sur la Figure 1- 6. Pour un procédé de stockage avec les mêmes concentrations (entrée et sortie du désorbeur) et la même température de désorption mais un réservoir de stockage à 5°C, la chaleur sensible est d'environ 40% : elle n'est pas négligeable.

IV.1.2 Rendement

Dans tout le document, le rendement thermique du stockage est défini comme la chaleur utile fournie au bâtiment divisée par la chaleur solaire fournie au désorbeur pour la désorption :

$$\eta_{stockage} = \frac{\int_t Q_b}{\int_t Q_{sc}} \quad (2)$$

IV.1.3 La densité de stockage

Dans les chapitres qui suivent, la densité énergétique massique du stockage, ou plus simplement la densité de stockage désigne la quantité d'énergie accumulée par unité de masse de LiBr anhydre. Lorsqu'il est question de la densité volumique de stockage, il s'agit de la quantité d'énergie accumulée par unité de volume de solution aqueuse de LiBr à la température de stockage du réservoir de solution. C'est la solution diluée (52 m% par exemple), c'est-à-dire lorsque le réservoir d'eau est vide et donc le volume de solution est maximal. Comme suggéré précédemment (§ I.1), pour

augmenter la densité de stockage, il faut viser un grand écart entre les concentrations limites dans le procédé :

➡ la concentration minimale (la concentration de la solution dans son réservoir de stockage lorsque le réservoir d'eau est vide) doit être la plus faible possible. Elle correspond au point 1a (Figure 1- 4) et est fixée par la température d'absorption souhaitée T_a et la température d'évaporation T_e .

➡ la concentration maximale (la concentration de la solution dans son réservoir de stockage lorsque le réservoir de stockage de l'eau est plein) doit être la plus élevée possible. Elle est limitée par la solubilité du LiBr (concentration de saturation) à la température du réservoir de stockage.

IV.1.4 Ratio de cristallisation et concentration en LiBr

En vue d'augmenter la densité de stockage, la solution peut être concentrée au-delà de son point de saturation à la température du réservoir, et stockée avec des cristaux. En effet, si la valeur fixée pour la concentration maximale est supérieure à la solubilité de la solution de LiBr à la température du réservoir (par exemple 58.8 m% à 10°C), des cristaux apparaissent dans le réservoir de solution. Dans ce cas, la teneur réelle en LiBr du contenu du réservoir de solution, est la masse totale de LiBr anhydre (LiBr dans le cristal + LiBr dans la solution) divisée par la masse totale du mélange diphasique (liquide + solide) dans le réservoir. Elle sera appelée concentration globale de la solution.

Le ratio de cristallisation r , qui est la fraction massique de solide dans le réservoir de solution, est un indicateur du degré de cristallisation dans le réservoir de solution. Un réservoir de solution sans cristallisation correspond à $r = 0$ tandis que $r_{\max} = 80\%$ signifie que la fraction massique maximale de solide dans le réservoir de solution durant un cycle est de 80%. Pour ce qui est de la forme cristalline de LiBr, il est plus intéressant qu'elle contienne le moins de molécule d'eau possible car alors la concentration maximale pouvant être atteinte pour un ratio de cristallisation donnée est plus grande et donc la densité de stockage aussi. Le meilleur cristal serait alors le LiBr anhydre ou le monohydrate $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (17 m% d'eau), ce qui suppose un réservoir de solution fonctionnant au-delà de 40°C (Figure 1- 4). Dans le domaine de température du réservoir de stockage considéré dans le cadre de ce travail, le dihydrate $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (29 m% d'eau) est la forme de cristal susceptible d'apparaître dans le réservoir de solution (0 à 40°C, Figure 1- 4). En dessous de 0°C, le trihydrate $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (38 m% d'eau) apparaîtrait tandis que l'eau gèlera dans son réservoir si elle est stockée dans les mêmes conditions. Les données disponibles dans la littérature sur la courbe de solubilité du LiBr dans l'eau sont relativement disparates (Figure 1- 7) [14-19]. Nous avons utilisé une corrélation proposée par Castaing-Lasvignottes [20] (Annexe B), proche des mesures de solubilité du LiBr obtenues dans le cadre du projet PROSSIS.

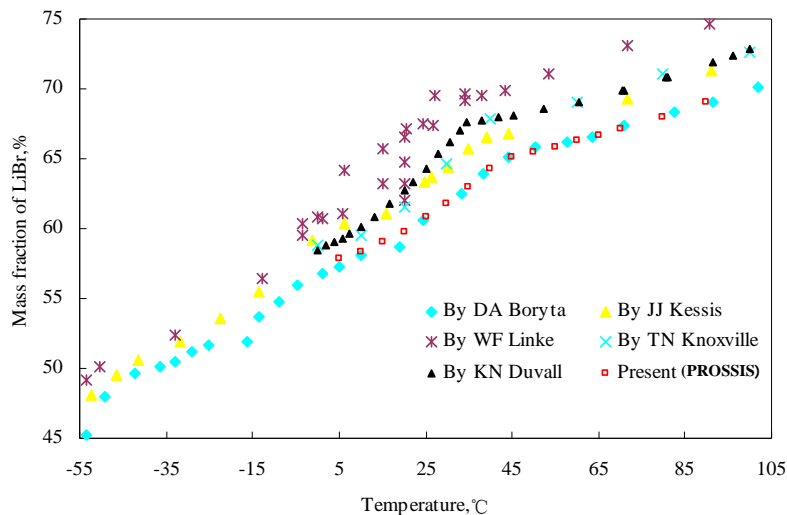


Figure 1- 7. Solubilité du LiBr dans la littérature et d'après les tests effectués dans le cadre du projet PROSSIS [14].

IV.2 Hypothèses de dimensionnement

Le procédé est dimensionné pour une maison individuelle de 120 m² satisfaisant au standard Maison Passive [21] dans le but d'atteindre une fraction solaire de 100%. Ses besoins annuels de chauffage sont d'environ 1800 kWh avec des pointes de puissance de 1.2 kW.

Pour le calcul, on considère que la température minimale nécessaire à l'entrée du plancher chauffant correspond à une température minimale dans l'absorbeur de $T_{2d} = 30^{\circ}\text{C}$. Un puits géothermique permet de fournir, en hiver, une température de $T_{3b} = 10^{\circ}\text{C}$ dans l'évaporateur. On suppose également que la température de condensation en été est 30°C . Ce cas est plus défavorable par rapport à une utilisation du puits géothermique en été. La température du stock dans les réservoirs est supposée égale à $T_{1a} = T_{\text{tank}} = 5^{\circ}\text{C}$ qui correspond par exemple à la température du sol dans le cas de réservoirs enterrés.

Pour ce prédimensionnement, on pose par ailleurs les hypothèses suivantes :

- ➡ les propriétés du couple données à l'Annexe B ;
- ➡ l'équilibre (température, concentration, pression) est atteinte en tout point du cycle ;
- ➡ l'eau (absorbat) quitte l'évaporateur sous forme de vapeur saturée ;
- ➡ l'eau (absorbat) quitte le condenseur sous forme de liquide saturé ;
- ➡ le travail des pompes et les pertes de chaleur vers l'ambiance sont négligeables devant les puissances échangées dans les échangeurs de chaleur ;
- ➡ l'inertie des échangeurs et de leurs enveloppes sont négligeables ;

Deux calculs sont présentés, le premier pour un stockage sans cristallisation et le second où la cristallisation est admise.

IV.3 Dimensionnement statique du procédé

IV.3.1 Cas d'un stockage sans cristallisation

Il est pratique de faire les calculs avec le cycle représenté sur un diagramme tel que celui de Dühring sur lequel sont définies les conditions de fonctionnement du procédé. On détermine d'abord sur le diagramme la concentration au point 2d. Elle correspond à l'état de la solution ayant la température minimale d'absorption $T_{2d} = 30^\circ\text{C}$ et une pression d'équilibre égale à la pression de vapeur de l'eau à la température de la source de chaleur basse température disponible en hiver, ici $T_{3d} = 10^\circ\text{C}$. On obtient la concentration minimale de la solution dans le réservoir de solution, qui vaut ici $x_{2d} = 48.9 \text{ m}\% \approx 49 \text{ m}\%$.

Pour un stockage sans cristallisation, la concentration maximale correspond à la solubilité du LiBr dans l'eau à la température du réservoir de stockage $T_{\text{tank}} = 5^\circ\text{C}$. On obtient $x_{1b} = 58.1 \text{ m}\% \approx 58 \text{ m}\%$.

Sachant que la pression aux points 2a et 2b correspond à la pression d'équilibre de l'eau à la température de condensation, on peut définir tous les points du cycle (Figure 1- 8). Les caractéristiques de ces points sont relevées dans le Tableau 1- 4.

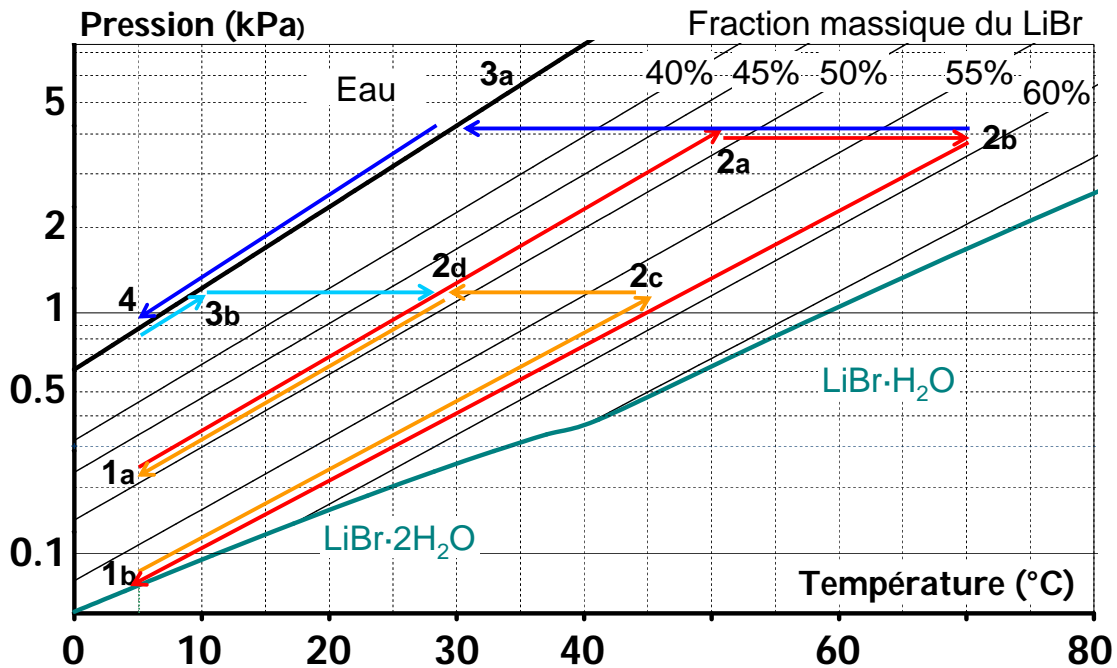


Figure 1- 8. Cycle du stockage sans cristallisation.

Tableau 1- 4. Principaux points du cycle du stockage sans cristallisation.

Points	1a	2a	2a,v ^a	2b	2b,v ^a	1b	3a,liq ^a	2d	3b,v ^a	4
T [°C]	5	52.4	52.4	70.1	70.1	5	30	30	10	5
P [mbar]	2.3	42.5	42.5	42.5	42.5	0.7	42.5	12.3	12.3	8.7
x [m%]	49	49	0	58	0	58	0	49	0	0
h [kJ.kg ⁻¹]	6.9	108.6	2598	165	2630	38.7	125.7	59.7	2519	21.0

^a 2a,v : vapeur d'eau au point 2a ; 3a,liq : eau liquide au point 3a.

Le schéma suivant (Figure 1- 9) permet de visualiser le bilan thermique et de matière du générateur (en mode désorption comme en mode absorption).

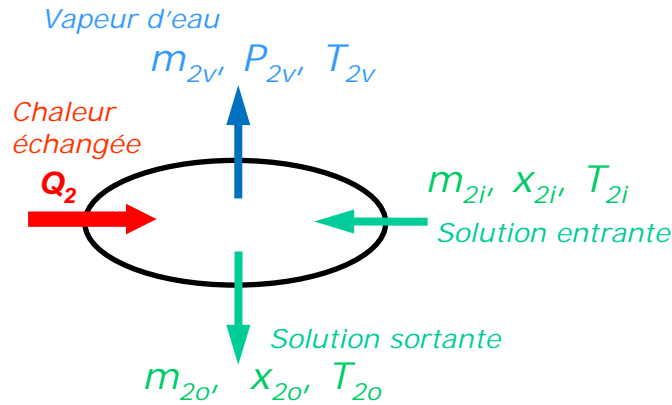


Figure 1- 9. Éléments du bilan thermique et de masse concernant le générateur.

Au niveau du générateur, la conservation de la masse de sel (LiBr) conduit à :

$$m_{2i} \cdot x_{2i} = m_{2o} \cdot x_{2o} \quad (3)$$

On en déduit le débit de la vapeur d'eau (sortante ou entrante):

$$m_{2v} = m_{2i} - m_{2o} = m_{2i} \cdot \left(1 - \frac{x_{2i}}{x_{2o}}\right) \quad (4)$$

La chaleur échangée s'obtient donc, en régime permanent :

$$Q_2 = m_{2o} \cdot h_{2o} + m_{2v} \cdot h_{2v} - m_{2i} \cdot h_{2i} = m_{2i} \cdot \left[\frac{x_{2i}}{x_{2o}} \cdot h_{2o} + \left(1 - \frac{x_{2i}}{x_{2o}}\right) \cdot h_{2v} - h_{2i} \right] \quad (5)$$

On obtient donc pour 1 kg de sel (LiBr) en solution entrant au générateur, les résultats reportés dans le Tableau 1- 5.

Tableau 1- 5. Éléments du dimensionnement du stockage sans cristallisation.

Variable	x_{2i}	x_{2o}	h_{2i}	h_{2o}	h_{2v}	Q_2
Unité	m%	m%	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ de sel
Charge	49	58	6.9	165	2614 ^a	1098
Décharge	58	49	38.7	59.7	2519	-742

^a C'est la moyenne des enthalpies des vapeurs surchauffées aux points 2a et 2b. L'utilisation de l'enthalpie du point 2b conduit à une valeur de Q_2 très proche ($1104 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ de sel).

On en déduit le rendement thermique du stockage :

$$\eta_{\text{stockage}} = \frac{Q_{\text{décharge}}}{Q_{\text{charge}}} = 67\% \quad (6)$$

La masse de sel (LiBr anhydre) nécessaire pour stocker une quantité de chaleur $E = 1800 \text{ kWh}$ est donc :

$$M_{\text{LiBr}} = \frac{E}{Q_{\text{décharge}}} = \frac{1800 \cdot 3600}{742} = 8733 \text{ kg} \quad (7)$$

Le volume maximal utile de solution à stocker est calculé en considérant la masse volumique la plus faible de la solution (Annexe B). Elle correspond à la concentration de la solution diluée à la température du stockage.

$$V_{\text{solution}} = \frac{8733}{1.535} = 5.7 \text{ m}^3 \quad (8)$$

La masse maximale d'eau à stocker est :

$$M_{\text{eau}} = M_{\text{LiBr}} \cdot \left(\frac{1}{x_{1a}} - \frac{1}{x_{1b}} \right) = 2766 \text{ kg} \quad (9)$$

La densité de stockage massique est donc de $206 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ de LiBr anhydre et de $155 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ si on prend en compte également la masse de l'eau. La densité volumique est $315 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ dans les conditions de dimensionnement.

La Figure 1- 10 présente la densité de stockage du LiBr en fonction de température d'absorption et de la température d'évaporation.

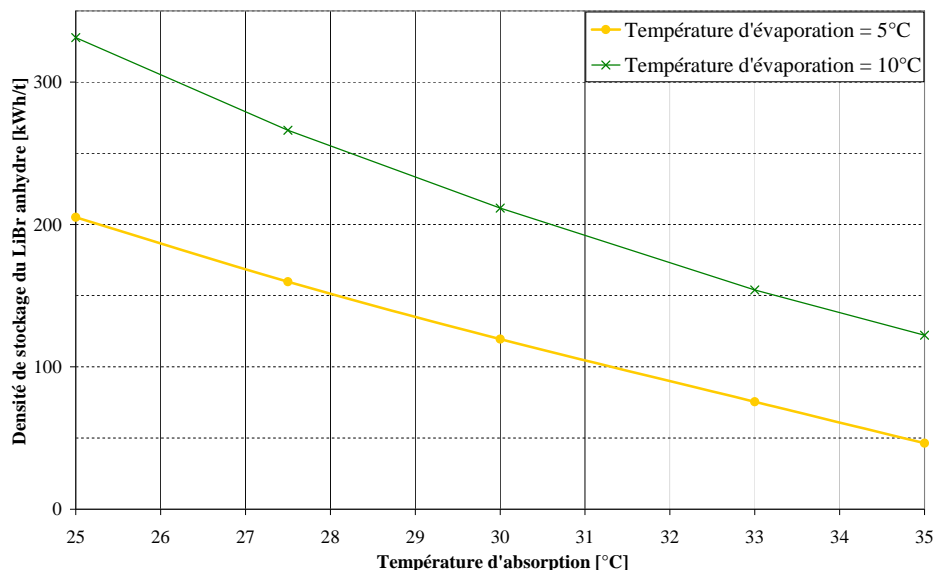


Figure 1- 10. Densité de stockage du LiBr en fonction de la température d'absorption (calcul statique).

On note que la densité de stockage peut être quadruplée lorsqu'on choisit une température d'absorption de 25°C plutôt que 35°C . Le choix d'une température d'absorption plus faible ou d'une température d'évaporation plus élevée permet de choisir une concentration minimale de la solution x_{1a} (Figure 1- 8) plus faible. On peut donc libérer plus d'eau entre cette concentration et la concentration maximale x_{1b} , d'où l'augmentation de la densité de stockage (voir remarque ci-après).

IV.3.2 Cas d'un stockage avec cristallisation

Pour un stockage avec cristallisation, il faut d'abord déterminer la fraction massique de sel anhydre (LiBr) présent dans le cristal qui se forme à la température de stockage envisagé.

Le cristal qui se forme à la température de stockage considérée ici ($T_{\text{tank}} = 5^{\circ}\text{C}$) étant le dihydrate ($\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cette fraction massique est:

$$k_{cr} = \frac{\text{Masse molaire du LiBr anhydre}}{\text{Masse molaire du cristal}} = \frac{M_{\text{LiBr}}}{M_{\text{LiBr}} + 2 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{86.84}{122.84} = 0.707 \quad (10)$$

Lorsque la concentration globale dans le réservoir de solution atteint cette valeur, on a une prise en masse totale du stock, donc un réservoir contenant uniquement un cristal sans liquide. Pour éviter cette prise en masse totale, on envisage une concentration globale du mélange maximale inférieure à 0.707. Cela permet de disposer à tout moment de solution à pomper dans le réservoir de solution. En pratique, on peut se fixer un ratio de cristallisation maximal (voir section IV.1.4).

On choisit par exemple ratio de cristallisation maximal de $r = 33\%$. Cela conduit à une concentration globale maximale :

$$x_{2b} = x_{cris} + (k_{cr} - x_{cris}) \cdot r = 62.3\% \quad (11)$$

On obtient le cycle représenté à la Figure 1- 11. Les éléments de calculs sont résumés dans les Tableau 1- 6 et Tableau 1- 7.

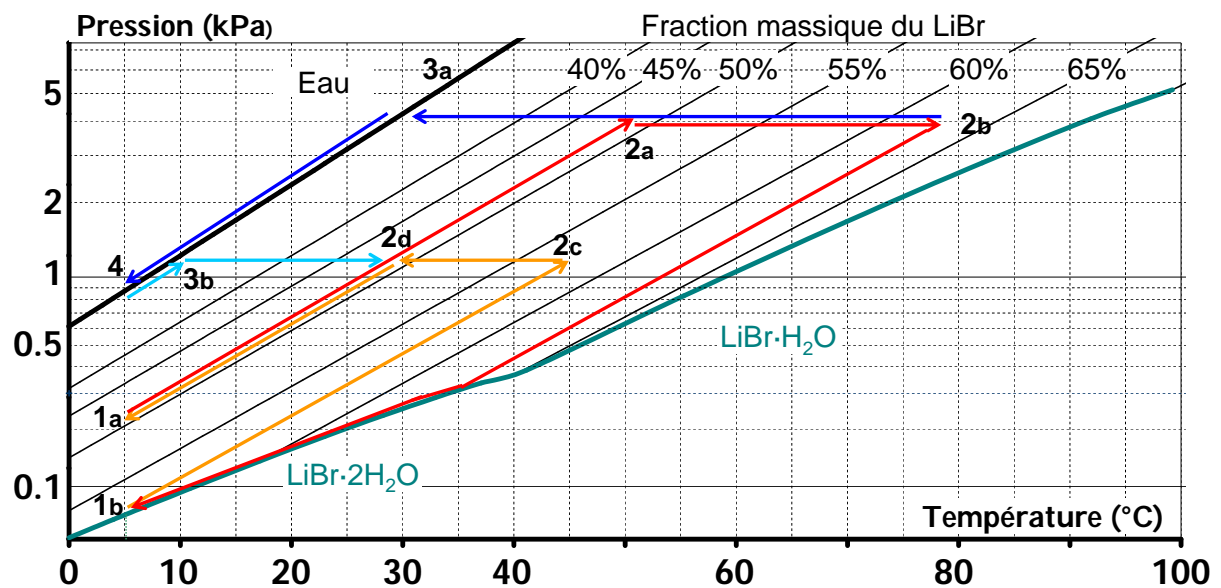


Figure 1- 11. Cycle du stockage avec cristallisation $r = 33\%$.

Tableau 1- 6. Principaux points du cycle du stockage avec cristallisation.

Points	1a	2a	2a,v	2b	2b,v	1b	3a,liq	2d	3b,v	4
T [°C]	5	52.4	52.4	79.2	79.2	5	30	30	10	5
P [mbar]	2.3	42.5	42.5	42.5	42.5	0.07	42.5	12.3	12.3	8.7
x [m%]	49	49	0	62.3	0	58.1	0	49	0	0
h [kJ.kg ⁻¹]	6.9	108.6	2598	201.2	2648	39.3	125.7	59.7	2519	21.0

Tableau 1- 7. Éléments du dimensionnement du stockage avec cristallisation.

Variable	x_{2i}	x_{2o}	h_{2i}	h_{2o}	h_{2v}	Q_2
Unité	m%	m%	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ de sel
Charge	49	62.3	6.9	201.2	2623	1452
Décharge	62.3 ^a	49	39.3	59.7	2519	-1039

^a Bien que la solution entrant dans le générateur soit à la solubilité (58.1 m%), le bilan de matière impose la concentration globale dans le bilan. On considère en outre que la dissolution du cristal est lente et ne donne pas lieu à un changement de température dans le réservoir de solution.

On en déduit les résultats suivants (Tableau 1-8):

Tableau 1- 8. Dimensionnement du stockage avec cristallisation.

Rendement	71.6%
Masse de LiBr anhydre M_{LiBr}	6237 kg
Volume de solution à stocker V_{solution}	4.1 m ³
Masse d'eau à stocker M_{eau}	2717 kg

La densité de stockage massique passe donc à $290 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ de LiBr anhydre et de $200 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1}$ si on prend en compte également la masse de l'eau. La densité volumique est $440 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$.

Le rendement de stockage calculé en statique (67 à 72% ci-avant) suppose que la solution entre au désorbeur dans les conditions du point 1a (Figure 1- 8) et en ressort à la température et concentration au point 2b à tout moment. En fonctionnement dynamique, la température et la concentration ne sont pas figées au point 2b. En fonction des conditions opératoires, il faudra plusieurs passages de la même masse de solution entre le réservoir et le désorbeur pour atteindre la concentration finale. En conséquence, il faudra plus de chaleur sensible (entre 1a et 2b) pour libérer la même quantité d'eau, d'où une dégradation prévisible du rendement.

Le dimensionnement statique du procédé montre que les quantités de matière nécessaires au stockage intersaisonnier des besoins d'une Maison Passive sont importantes. Il montre cependant l'intérêt de la cristallisation qui permet, dans le cas présenté, de réduire de 30% environ la masse de sel nécessaire au stockage lorsqu'on admet un ratio de cristallisation $r = 33\%$.

Ce dimensionnement statique ne prend toutefois pas en compte le caractère transitoire du procédé, lié aux conditions de fonctionnement de la machine qui varient tout au long de l'année : fluctuation quotidienne de la source de chaleur haute température (en particulier en cas d'utilisation d'une source solaire) et de la source de chaleur basse température ainsi que la demande du bâtiment, variation de la concentration de la solution, apparition de cristal, etc. Le chapitre suivant est donc consacré à une modélisation dynamique du procédé pour permettre une étude plus fine du système.

Références

- [1] Liu H, Le Pierrès N, Luo L. Seasonal storage of solar energy for house heating by different absorption couples. Proceedings of the EFFSTOCK 2009; 2009 Jun 14-17; Stockholm, Sweden. 2009.
- [2] Liu H, N'Tsoukpoe KE, Le Pierrès N, Luo L. Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples. Energy Conversion and Management. 2011;52(6):2427-36.
- [3] Le Pierrès N, Liu H, Luo L. Solar thermal energy storage for house heating through LiBr/H₂O absorption process: preliminary energy evaluation. Proceedings of the Global Conference on Global Warming-2008 (GCGW-08); 2008 July 6-10; Istanbul, Turkey. 2008.
- [4] Gommed K, Grossman G, Ziegler F. Experimental investigation of a LiCl-water open absorption system for cooling and dehumidification. Journal of Solar Energy Engineering. 2004;126(2):710-5.
- [5] Pataskar SG, Adyanthaya SD, Devotta S, Holland FA. Performance of an experimental absorption heat transformer using aqueous lithium bromide, lithium chloride, and lithium bromide/lithium chloride solutions. Industrial & Engineering Chemistry Research. 1990;29(8):1658-62.
- [6] Grover GS, Devotta S, Holland FA. Performance of an experimental absorption cooler using aqueous lithium chloride and lithium chloride/lithium bromide solutions. Industrial & Engineering Chemistry Research. 1989;28(2):250-3.
- [7] Dean JA. Physical Constants of Inorganic Compounds. Lange's Handbook of Chemistry (Table 3.2, page 3.13). 15 ed. New York: McGraw-Hill; 1999.
- [8] CSST - Service du répertoire toxicologique. Bromure de lithium. 2011 28 septembre [Available from: http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=261222&nom=Bromure+de+lithium].
- [9] Kim KJ, Berman NS, Chau DSC, Wood BD. Absorption of water vapour into falling films of aqueous lithium bromide. International Journal of Refrigeration. 1995;18(7):486-94.
- [10] Kim KJ, Berman NS, Wood BD. Absorption of water vapor into LiBr solutions with 2-ethyl-1-hexanol. AIChE Journal. 1996;42(3):884-8.
- [11] Lee RJ, DiGuilio RM, Jeter SM, Teja AS. Properties of lithium bromide-water solutions at high temperatures and concentrations. II. Density and viscosity. ASHRAE Transactions. 1990;96:709-14.
- [12] Herold KE, Radermacher R, Klein SA. Absorption Chillers and Heat Pumps. Boca Raton: CRC Press Inc, 1996.
- [13] Florides GA, Kalogirou SA, Tassou SA, Wrobel LC. Design and construction of a LiBr-water absorption machine. Energy Conversion and Management. 2003;44(15):2483-508.
- [14] Projet ANR Stock-E PROSSIS. Compte-rendu de la 11ème réunion du 17/09/2009 au CEA-INES (Bourget du Lac). Présentation du LAGEP.
- [15] Boryta DA. Solubility of lithium bromide in water between -50.deg. and +100.deg. (45 to 70% lithium bromide). Journal of Chemical & Engineering Data. 1970;15(1):142-4.
- [16] Duvall KN, Dirksen JA, Ring TA. Ostwald-Meyers metastable region in LiBr crystallization-comparison of measurements with predictions Journal of Colloid and Interface Science. 2001;239(2):391-8.
- [17] Dean JA. Solubility of Inorganic compounds and Metals Salts of Organic Acids in Water at Various Temperatures. Lange's Handbook of Chemistry (Table 5.2, page 5.15). 15 ed. New York: McGraw-Hill; 1999.
- [18] Linke WF, Seidell A. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. Vol. II, 4th ed. Washington D. C: American Chemical Society; 1965.
- [19] Kessis JJ. The water-lithium bromide systems. Bulletin de la Societe Chimique de France. 1965;1:48-52.
- [20] Castaing-Lasvignottes J. Aspects thermodynamiques et technico-économiques des systèmes à absorption liquide. <http://jc.castaing.free.fr/ens/abs/abscours.pdf>.
- [21] Dangel U. Project summary. 1st ed: Birkhäuser Basel, 2010.

Chapitre 2

***MODÉLISATION
ET SIMULATION
DYNAMIQUE DU
PROCÉDÉ***

I. Modélisation du système de stockage

En vue d'évaluer les performances du système (densité de stockage, rendement thermique, surface de capteurs solaires nécessaire, etc.), d'identifier les paramètres qui affectent significativement ces performances, et de déterminer un contrôle optimal du procédé en fonction des conditions opératoires, un modèle est développé pour permettre des simulations dynamiques. Ce modèle considère les caractéristiques transitoires inhérentes aux conditions de fonctionnement du procédé qui évoluent tout au long de l'année : variations journalières de l'ensoleillement, de l'environnement (dissipateur de chaleur ou puits géothermique) et des demandes du bâtiment en chaleur, variation de la concentration de la solution dans son réservoir de stockage, formation des cristaux, etc. Les pertes de chaleur vers l'ambiance, l'inertie thermique des parois, les limitations de transferts de masse dans le générateur, ainsi que les durées de fonctionnement des pompes sont également considérées.

Le modèle est basé sur les bilans de masse et d'énergie. Les propriétés du couple LiBr–H₂O utilisées sont présentées à l'Annexe B. Les principales entrées du modèle sont le rayonnement solaire, la température ambiante et les besoins de chauffage, la surface des capteurs solaires, les débits de solution et d'eau ainsi que les coefficients globaux de transfert thermique des échangeurs (Figure 2- 1).

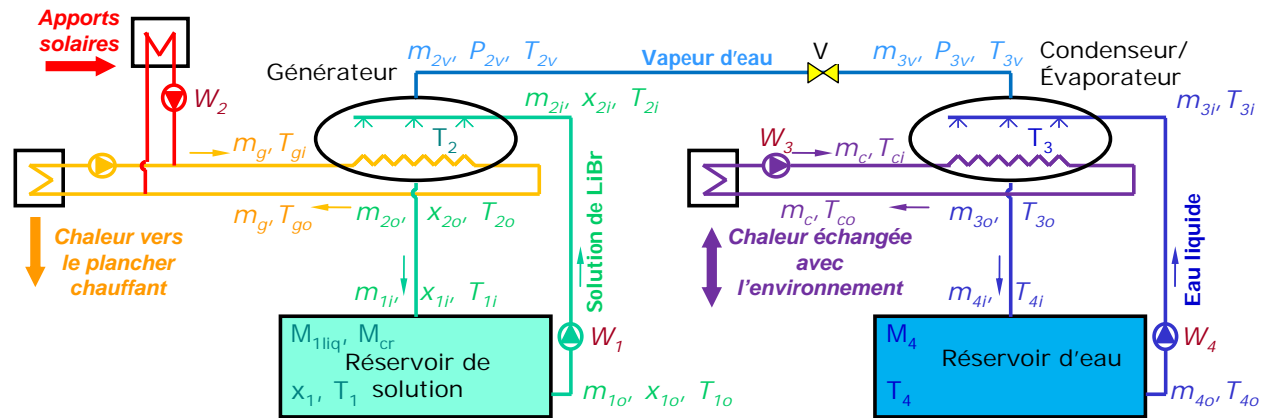


Figure 2- 1. Schéma de repérage des principales notations utilisées dans la modélisation.

Le modèle permet de calculer les variables représentatives du système telles que la pression et la température dans les composants, la concentration de la solution dans le réservoir de solution et dans le générateur, la masse de solution et de cristal dans le réservoir de solution de même que la masse d'eau dans le réservoir d'eau, les durées de fonctionnement des pompes, les pertes thermiques vers l'ambiance, etc.

I.1 Capteurs solaires

Les capteurs solaires plans ont été préférés aux capteurs à tubes sous vide pour les raisons suivantes :

► ils sont capables de délivrer de l'énergie jusqu'à 90°C [1], température suffisante pour charger le procédé tout en limitant les risques de cristallisation dans le désorbeur ;

► ils sont moins coûteux [1], plus durables et sont les plus utilisés dans les installations domestiques [2], demandent le moins d'entretien et sont moins fragiles que les capteurs sous vide ;

► ils produisent pratiquement autant d'énergie que les capteurs sous-vide puisqu'ils peuvent fonctionner sous un faible ensoleillement avec des températures suffisantes [3] ;

Un modèle simplifié de capteur solaire plan dans lequel l'inertie thermique du capteur est négligée a été adopté, la constante de temps des capteurs étant généralement faible [4, 5]. La chaleur utile Q_{sc} délivrée par le capteur de surface A_{sc} au caloporteur est :

$$Q_{sc} = I \cdot A_{sc} \cdot \eta_{sc} = m_g \cdot C_{p_{pw}} \cdot (T_{sco} - T_{sci}) \quad (12)$$

Le rendement du capteur η_{sc} est donné par [6]:

$$\eta_{sc} = \eta_o - a_1 \cdot \frac{T_m - T_{ext}}{I} - a_2 \cdot \frac{(T_m - T_{ext})^2}{I} \quad (13)$$

$$\text{où } T_m = \frac{T_{sco} + T_{sci}}{2}. \quad (14)$$

I.2 Générateur

La température interne T_2 du générateur est supposée uniforme même si elle varie le long de l'échangeur, notamment à cause de la variation de la concentration de la solution [7]. Comme dans la grande majorité des études sur les machines à absorption appuyées par l'expérience, le modèle considère uniquement les équations de transfert de chaleur [8, 9]. Ceci est possible parce que les transferts de masse et de chaleur sont couplés de sorte qu'on peut déduire les aspects de transferts de masse des transferts thermiques avec les équations appropriées [7, 9]. La puissance échangée entre le fluide interne (solution) et externe du générateur est évaluée avec la méthode des différences moyennes logarithmiques. La modélisation suppose que le coefficient global de transfert thermique de l'échangeur du générateur $(UA)_2$ est constant. En réalité, cette valeur de UA varie légèrement avec la température et la puissance échangée, mais ces variations sont relativement faibles dans la plupart des cas [7, 10]. La chaleur échangée dans le générateur est donc :

$$Q_2 = (UA)_2 \cdot \frac{T_{gi} - T_{go}}{\ln\left(\frac{T_{gi} - T_2}{T_{go} - T_2}\right)} = m_g \cdot C_{p_{pw}} \cdot (T_{gi} - T_{go}) \quad (15)$$

Les équations (16) et (17) sont résolues pour estimer les pertes thermiques du générateur vers l'ambiance (voir détails à l'Annexe C).

$$(MCP)_{2sh} \cdot \frac{dT_{2sh}}{dt} = (UA)_{2shint} \cdot (T_2 - T_{2sh}) - (UA)_{2shext} \cdot (T_{2sh} - T_{ref}) \quad (16)$$

$$Q_{2loss} = (UA)_{2shint} \cdot (T_2 - T_{2sh}) \quad (17)$$

Pour prendre en compte le fait que la solution sortant du générateur n'est pas dans les conditions d'équilibre¹ [9], une efficacité du transfert de masse α [11] ou d'absorption [12] encore appelée pourcentage d'absorption [7, 13] ou facteur d'équilibre d'absorption [14] est introduite dans l'équation (21). Ce facteur d'absorption est le rapport entre la variation en concentration réellement obtenue et la variation en concentration maximale possible sur un échangeur long, par analogie à l'efficacité d'un échangeur de chaleur. La variation maximale possible est la différence entre la concentration à l'entrée du générateur et la concentration d'équilibre à la température et pression dans le générateur [10, 12].

Les bilans d'énergie et de masse concernant le générateur donnent les éqs. (18-16):

$$m_{2i} = m_{1o} = v_{1o} \cdot \rho_{sol}(T_1, x_{1liq}) \quad \text{conservation de masse} \quad (18)$$

$$m_{2i} = m_{2o} + m_{2v} \quad \text{bilan de masse totale} \quad (19)$$

$$m_{2i} \cdot x_{2i} = m_{2o} \cdot x_{2o} \quad \text{bilan de masse du LiBr} \quad (20)$$

$$x_{2i} - x_{2o} = \alpha \cdot (x_{2i} - x_{2oeq}) \quad (21)$$

$$m_{2i} \cdot h_{2i} + Q_2 = m_{2o} \cdot h_{2o} + m_{2v} \cdot h_{2v} + Q_{2loss} \quad \text{bilan d'énergie} \quad (22)$$

$$P_2 = P_{2v} = P_{3v} = P_3 \quad (23)$$

$$P_2 = P_{sol}(T_2, x_{2o}) \quad \text{équilibre thermodynamique} \quad (24)$$

$$T_2 = T_{2o} = T_{2v} = T_{3v} \quad (25)$$

$$m_{1o} \cdot h_{1o} + w_1 = m_{2i} \cdot h_{2i} + Q_{1 \rightarrow 2loss} \quad \text{bilan d'énergie sur le tube } 1 \rightarrow 2 \quad (26)$$

$$h_{2o} = h_{sol}(T_2, x_{2o}) \quad (27)$$

I.3 Condenseur/évaporateur

La modélisation de l'échangeur du condenseur est similaire à celle du générateur. On ajoute aux hypothèses précédentes que la quantité de vapeur désorbée dans le désorbeur est totalement condensée au condenseur. Inversement, toute la vapeur produite dans l'évaporateur est absorbée par la solution.

$$m_{3i} = m_{4o} = v_{4o} \cdot \rho_{wliq}(T_4) \quad (28)$$

$$m_{3i} + m_{3v} = m_{3o} \quad \text{bilan de masse totale} \quad (29)$$

$$m_{3i} \cdot h_{3i} + m_{3v} \cdot h_{3v} = m_{3o} \cdot h_{3o} + Q_{3loss} + Q_3 \quad \text{bilan d'énergie} \quad (30)$$

$$P_3 = P_w(T_3) \quad \text{équation d'état (saturation)} \quad (31)$$

$$T_3 = T_{3o} \quad (32)$$

$$m_{4o} \cdot h_{4o} + w_4 = m_{3i} \cdot h_{3i} + Q_{4 \rightarrow 3loss} \quad \text{bilan d'énergie sur le tube } 4 \rightarrow 3 \quad (33)$$

$$h_{3o} = h_{wliq}(T_3) \quad (34)$$

¹ En effet, à cause du court temps de séjour de la solution dans le générateur, seule l'interface de la solution de LiBr est généralement en équilibre avec la phase de vapeur d'eau : la vapeur d'eau absorbée ne transfère pas effectivement dans toute la phase liquide et a tendance à rester près de l'interface. L'énergie libérée à l'interface du liquide y entraîne la montée en température et cette énergie doit également traverser le film liquide jusqu'au contact de la paroi de l'échangeur [7,9].

$$h_{3v} = h_{wv}(T_2, P_2) \quad (35)$$

I.4 Réservoir de solution

La solution dans le réservoir de solution est supposée bien mélangée (homogénéité en température et concentration pour la phase liquide) et la masse de solution accumulée dans les autres composants du procédé (tubes, générateur) est négligée par rapport à la masse dans ce réservoir. On considère que, lorsqu'ils sont présents dans le réservoir, les cristaux sont en équilibre avec la solution saturée. Les équations suivantes s'appliquent :

$$M_1 = M_1' + (m_{1i} - m_{1o}) \cdot dt \quad \text{bilan de masse totale} \quad (36)$$

$$M_1 \cdot x_1 = M_{1liq} \cdot x_{1liq} + M_{cr} \cdot k = M_{LiBr} \quad \text{bilan de masse du LiBr} \quad (37)$$

$$M_{1liq} \cdot h_{1liq} + M_{cr} \cdot h_{cr} = M_{1liq}' \cdot h_{1liq}' + M_{cr}' \cdot h_{cr}' + (m_{1i} \cdot h_{1i} - Q_{1loss} - m_{1o} \cdot h_{1o}) \cdot dt \quad (38)$$

bilan d'énergie

$$Q_{1loss} = UA_1 \cdot (T_1 - T_{tank}) \quad \text{pertes thermiques vers l'ambiance} \quad (39)$$

$$h_{1o} = h_{1liq} = h_{sol}(T_1, x_{1liq}) \quad (40)$$

$$P_1 = P_{sol}(T_1, x_{1liq}) \quad \text{équilibre thermodynamique} \quad (41)$$

$$m_{1i} \cdot h_{1i} + Q_{2 \rightarrow 1loss} = m_{2o} \cdot h_{2o} \quad \text{bilan d'énergie sur le tube } 2 \rightarrow 1 \quad (42)$$

$$h_{cr} = h_{1liq} + \Delta h_{cris} \quad \Delta h_{cris} \approx 64.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} [15] \quad (43)$$

I.5 Réservoir d'eau

Les hypothèses dans la modélisation du réservoir d'eau sont les mêmes que dans le cas du réservoir de solution sauf qu'il n'y a pas de formation de cristal:

$$M_4 = M_4' + (m_{4i} - m_{4o}) \cdot dt \quad \text{bilan de masse} \quad (44)$$

$$M_4 \cdot h_4 = M_4' \cdot h_4' + (m_{4i} \cdot h_{4i} - Q_{4loss} - m_{4o} \cdot h_{4o}) \cdot dt \quad \text{bilan d'énergie} \quad (45)$$

$$Q_{4loss} = UA_4 \cdot (T_4 - T_{tank}) \quad \text{pertes thermiques vers l'ambiance} \quad (46)$$

$$h_{4o} = h_4 = h_{wliq}(T_4) \quad (47)$$

$$P_4 = P_w(T_4) \quad \text{équation d'état (saturation)} \quad (48)$$

$$m_{4i} \cdot h_{4i} + Q_{3 \rightarrow 4loss} = m_{3o} \cdot h_{3o} \quad \text{bilan d'énergie sur le tube } 3 \rightarrow 4 \quad (49)$$

I.6 Tubes de liaison

L'évaluation des pertes thermiques sur les tubes qui relient les composants du procédé est faite en supposant que la chaleur spécifique du fluide est constante tout au long du tube. Les équations (50) et (51), par exemple, donnent les pertes thermiques vers l'ambiance sur le tube entre le générateur et le réservoir de solution (voir Annexe C).

$$T_{1i} = T_{ref} + (T_{2o} - T_{ref}) \cdot \exp\left(\frac{-(UA)_{2 \rightarrow 1}}{m_{1i} \cdot C_{p_{sol}}}\right) \quad (50)$$

$$Q_{21loss} = m_{2o} \cdot (h_{2o} - h_{1i}) \quad (51)$$

L'équation (52) résulte du bilan thermique local sur le tube où T est la température moyenne de la solution dans une section entre les deux extrémités:

$$-m_{1i} \cdot C_{p_{sol}} \cdot dT = U dA \cdot (T - T_{ref}) \quad (52)$$

Cette équation est présentée en détail à l'Annexe C.

I.7 Pompes

Le travail transférée à la solution et à l'eau par les pompes (W_1 et W_4) est estimé en considérant un rendement isentropique pour chaque pompe. On suppose que la masse volumique du liquide est constante entre la sortie du réservoir et l'entrée de l'échangeur (du générateur ou du condenseur). L'équation (53) donne le travail w_1 fourni par la pompe W_1 à la solution.

$$w_1 = v_{1o} \cdot \frac{(P_2 - P_1)}{\eta_{isW_1}} \quad (53)$$

II. Simulation dynamique du système de stockage

Le code de calcul (algorithme de résolution) est rédigé en Matlab. Le détail de l'algorithme est donné à l'Annexe D.

II.1 Paramètres et hypothèses des simulations

L'ensoleillement et la température atmosphérique utilisés sont des mesures faites en 2005 à Chambéry [16]. Le pas de temps des données météorologiques est de 5 min.

II.1.1 Les besoins de chauffage

Les simulations sont faites pour une maison individuelle de 120 m² satisfaisant au standard Maison Passive [17]. Ses besoins annuels de stockage pour le chauffage sont d'environ 1800 kWh avec des pointes de puissance de 1.2 kW. En réalité, la maison considérée a besoin de 2200 kWh dont 400 kWh sont directement fournis par l'installation solaire : la différence, soit 1800 kWh, correspond à l'énergie à stocker dans le but d'atteindre une fraction solaire de 100% pour la Maison Passive.

Pour évaluer les besoins de chauffage, une méthode simplifiée a été utilisée, l'objectif de ce travail n'étant pas une fine modélisation du bâtiment. Le besoin de chauffage, donné par l'équation (54), est estimé en considérant un coefficient global de déperdition pour le bâtiment et une température de non-chauffage de 10°C (température extérieure au-dessus de laquelle le chauffage n'est pas nécessaire).

$$Q_b = (UA)_b \cdot (T_{int} - T_{ext}) \quad (54)$$

La température de confort T_{int} est fixée à 20°C dans la journée et 16°C la nuit.

II.1.2 Environnement: dissipateur thermique/ source de chaleur basse température

Des modèles simplifiés pour la transmission de la chaleur du condenseur à l'environnement (période de charge) et la source de chaleur basse température (période de décharge) sont introduits.

En période de décharge, la température du caloporteur entrant à l'évaporateur est constante et égale à 10°C. La chaleur est supposée apportée par un puits géothermique. En période de charge, il a été choisi de faire évoluer la température du caloporteur à l'entrée du condenseur T_{ci} avec la température atmosphérique T_{ext} , dans le but de se rapprocher du fonctionnement d'une tour de refroidissement. Ne disposant pas des données d'humidité relative pour évaluer cette température, nous avons choisi une approche simplifiée : T_{ci} est fixée à 3°C en dessous de la température atmosphérique lorsque cette dernière est supérieure à 10°C ; autrement, T_{ci} est fixée à 5°C (eq. (55)) :

$$\begin{cases} \text{Si } T_{ext} \geq 10, T_{ci} = T_{ext} - 3^{\circ}\text{C} \\ \text{sinon} \quad T_{ci} = 5^{\circ}\text{C} \end{cases} \quad (55)$$

II.1.3 L'installation solaire thermique

Les paramètres du rendement du capteur solaire thermique (Tableau 2- 1) sont ceux utilisés dans le cadre de la tâche 32 de l'IEA-SHC [18].

Tableau 2- 1. Paramètres utilisés dans les différentes simulations.

η_0	0.8	UA_2, UA_3	$400 \text{ W} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	dt	60 s
a_1	$3.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$UA_{1 \rightarrow 2}, UA_{2 \rightarrow 1}$	$10 \text{ W} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	α	1
a_2	$0.015 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-2}$	$UA_{2 \rightarrow 3}, UA_{3 \rightarrow 2}$	$0 \text{ W} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	η_{isW1}, η_{isW2}	0.8
v_{10}	$3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$UA_{3 \rightarrow 4}, UA_{4 \rightarrow 3}$	$10 \text{ W} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	T_{tank}	5°C
v_{10}^*	$6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$UA_{2\text{shint}}, UA_{3\text{shint}}$	$4\,000 \text{ W} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	T_{ref}	15°C
v_{40}	$3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$UA_{2\text{shext}}, UA_{3\text{shext}}$	$0.4 \text{ W} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	T_{gmin}	40°C
v_g, v_c	$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	MC_{p2}, MC_{p3}	$9\,000 \text{ J} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	T_{int}	$16/20^{\circ}\text{C}$

Le débit de solution v_{10}^ choisi durant la désorption est le double du débit v_{10} pendant l'absorption parce que les puissances disponibles pendant la période de désorption sont plus élevées que celles nécessaires en absorption.

Le propylène glycol 35 m% [19] est employé comme fluide dans les boucles externes du générateur et du condenseur. La température d'entrée du caloporteur au désorbeur est limitée à $T_{\text{gmax}} = 90^{\circ}\text{C}$ afin de réduire les risques de cristallisation dans le désorbeur. Pour ce faire, le plus simple aurait été de disposer d'un ballon de stockage avec comme température maximale de charge T_{gmax} augmentée des pincements des échangeurs éventuels. A cette valeur critique, le système de régulation arrête le circulateur de la boucle solaire. Un système de sécurité est parfois ajouté pour éviter que le fluide n'entre en ébullition et ne détériore le capteur en cas de surchauffe : il s'agit soit de drain-back, soit de boucle de décharge [20-22].

Notre modélisation n'ayant pas pris en compte un ballon de stockage intermédiaire, on suppose que la limitation de la température à $T_{\text{gmax}} = 90^{\circ}\text{C}$ est obtenue en utilisant une électrovanne trois voies reliée à un circuit d'eau plus froide et qui fonctionne comme un mitigeur automatique.

Lorsque l'énergie solaire est suffisante, une partie est utilisée pour chauffer le bâtiment (le cas échéant), et l'autre pour assurer la désorption. S'il n'y a ni besoin de chauffage ni disponibilité de la chaleur solaire, seuls les échanges thermiques des composants avec l'ambiance sont pris en compte. (Se référer à l'Annexe D pour plus de détails).

II.1.4 Les autres composants du système

Les réservoirs de stockage sont supposés enterrés ou installés dans une cave où la température ambiante T_{tank} est constante. Le générateur et le condenseur, sont dans une pièce non-chauffée dont la température T_{ref} est également supposée constante.

Tous les autres paramètres utilisés sont ceux présentés dans le Tableau 2- 1.

II.2 Évolution dynamique du système

La Figure 2- 2 décrit les variations de concentration et de masse dans les réservoirs de stockage pour un système dimensionné (itérations à partir du modèle) pour atteindre un ratio maximum de cristallisation $r_{\max} = 67\%$ avec une température moyenne du caloporteur pour le bâtiment à 30°C (Tableau 2- 2).

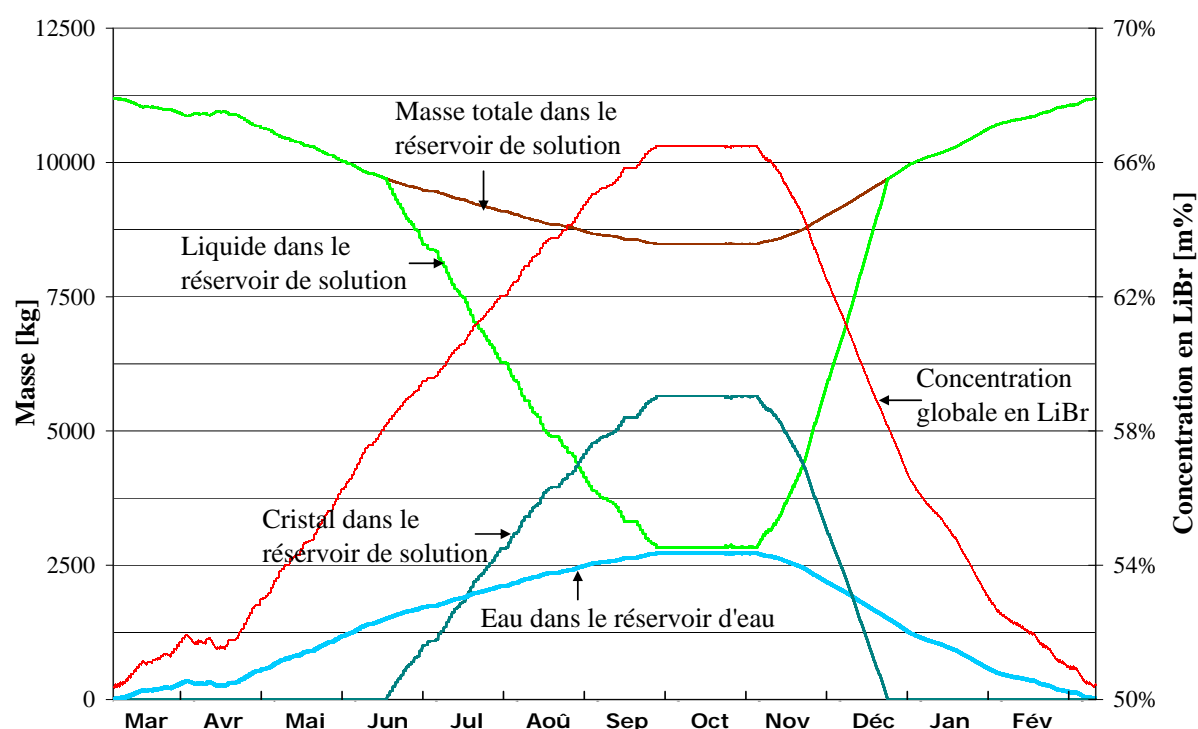


Figure 2- 2. Évolution des masses et concentration dans les réservoirs de stockage.

Tableau 2- 2. Dimensionnement du système pour un ratio de cristallisation $r = 67\%$.

Masse de sel anhydre LiBr	11200 kg
Concentration initiale de la solution dans son réservoir	50.4 m%
Surface de capteur solaire	13 m ²
Concentration maximale souhaitée	66.5 m%
Température moyenne du caloporteur souhaitée (chauffage)	30°C

La masse de cristal est ainsi le double de celle de liquide dans le réservoir de solution à la fin de la période de charge. En abscisse, la première date correspond au 11 Mars, quand la masse de solution est maximale dans son réservoir. Progressivement, à la faveur de la désorption, cette masse diminue tandis que l'eau est récupérée dans le réservoir d'eau et atteint un maximum en octobre quand la charge s'arrête lorsque la concentration maximale souhaitée est atteinte (66.5 m%). Les premiers cristaux apparaissent à la mi-juin lorsque la concentration de la solution

dépasse la solubilité du LiBr à 5°C (58.1 m%). En novembre, lorsque des besoins de chauffage apparaissent, l'absorption a lieu et l'eau stockée est consommée jusqu'à ce que le réservoir se vide au début d'une nouvelle période de charge.

Les températures et la puissance échangée au générateur durant une période de trois jours de charge puis trois jours de décharge sont représentées respectivement sur les Figure 2- 3 et Figure 2- 4. La puissance représentée correspond à la puissance échangée au générateur avec le fluide de la boucle solaire (période de charge) ou de la boucle de chauffage (période de décharge): des valeurs positives en désorption et négatives en absorption.

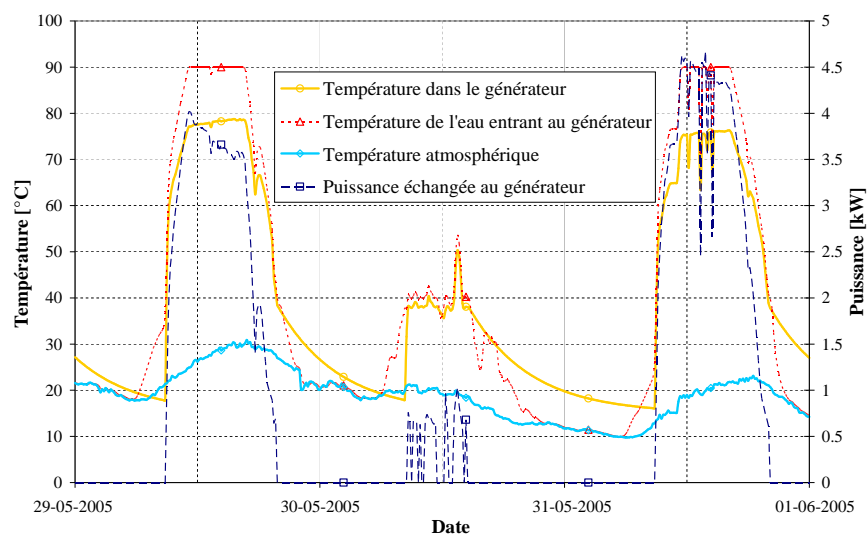


Figure 2- 3. Températures et puissance échangée au désorbeur durant trois jours en période de charge.

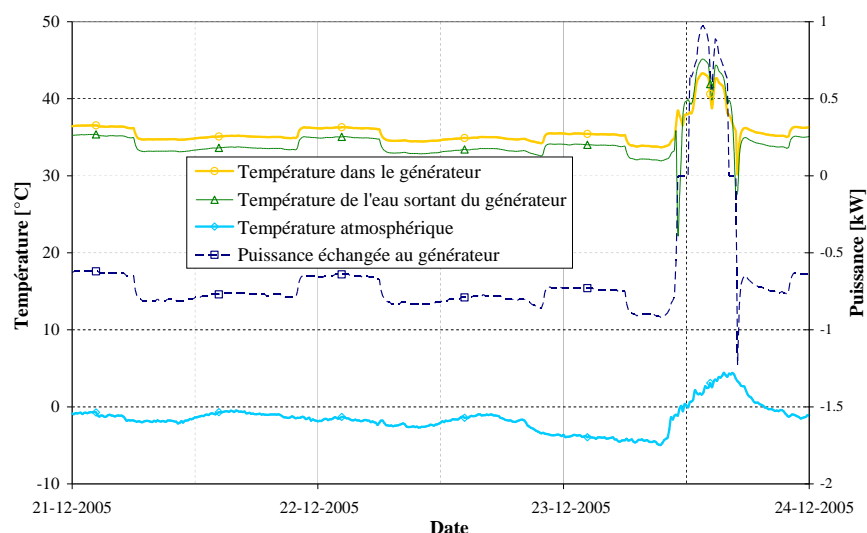


Figure 2- 4. Températures et puissance échangée à l'absorbeur durant trois jours en période de décharge.

En période de charge, la mise en marche de la pompe W_1 a lieu seulement lorsque le caloporteur provenant des capteurs solaires atteint la valeur minimale fixée à $T_{gmin} = 40^\circ\text{C}$. Pendant les journées bien ensoleillées comme le 29 mai (Figure 2- 3), la

température du caloporteur (propylène glycol) ne peut dépasser 90°C à cause de la limitation imposée en température. Inversement, le 30 mai, qui est peu ensoleillé, la désorption n'est pas significative ($Q_2 < 1 \text{ kW}$) parce que, sur une grande partie de la journée, il n'y a pas suffisamment d'apports solaires pour élever le caloporteur à la température minimale admissible au générateur T_{gmin} . Lorsque le système est à l'arrêt, la température intérieure du générateur décroît et ses parois refroidissent.

Durant la période de chauffage considérée (mi-décembre, Figure 2- 4), la température dans l'absorbeur est relativement élevée (environ 35°C) puisque la solution demeure assez concentrée (58.2 m% = saturation). Cette température monte lorsque la puissance demandée est faible, par exemple durant la nuit. En effet, la solution évacue dans ce cas une puissance faible, absorbe moins d'eau et la concentration en fin d'absorption est plus élevée. Dans la période de décharge, il y a certains jours ensoleillés, comme le 23 décembre, où la désorption/charge peut également se produire. Ce phénomène contribue à l'augmentation de la densité annuelle de stockage du procédé.

II.3 Simulations paramétriques

Les performances du procédé sont fortement dépendantes des conditions de fonctionnement, mais également influencées par les caractéristiques de conception. Étant donnés la complexité du système et le nombre élevé des variables indépendantes, le modèle est utilisé pour identifier les paramètres les plus pertinents qui peuvent avoir des effets notables sur les indicateurs de performance clés du système : densité de stockage, rendement thermique. Cette partie ne prend pas en compte les interactions éventuelles entre les paramètres étudiés.

II.3.1 Influence des paramètres de conception

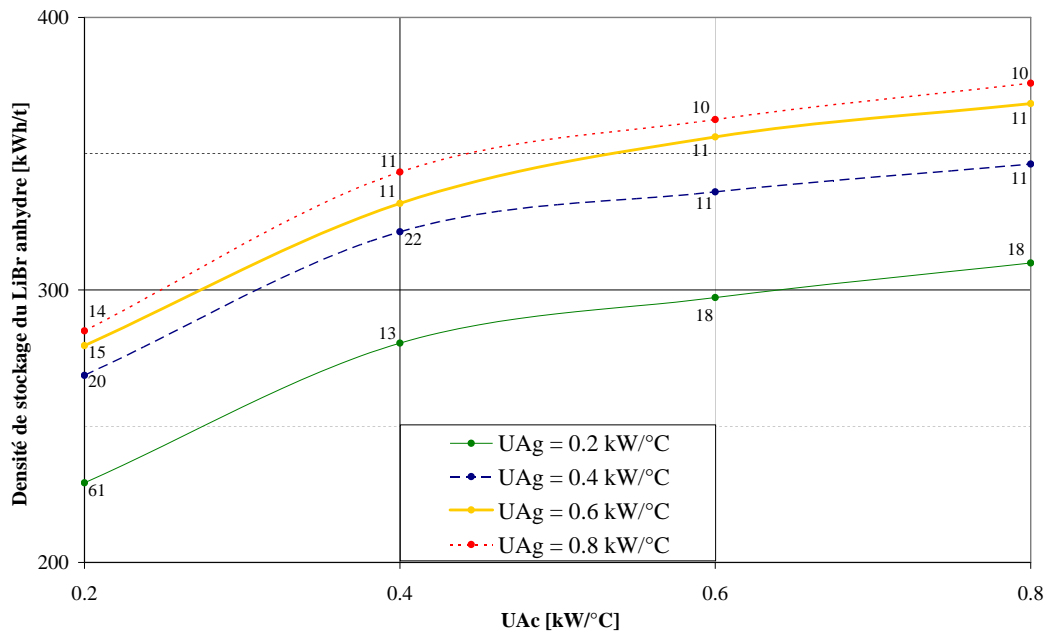
II.3.1.1 Dimension des échangeurs de chaleur

Les coefficients globaux de transfert thermique UA du générateur et du condenseur ont été variés de 0.2 à 0.8 kW· °C⁻¹. L'ordre de grandeur du UA a été choisi en fonction du niveau de puissance (< 2kW) nécessaire pour la couverture des besoins de chauffage de la maison passive. La densité de stockage peut être augmentée de près de 60% en balayant la plage de UA considérée (Figure 2- 5).

Cela est dû aux basses concentrations minimales. En effet, la faible différence de température entre les deux côtés de l'échangeur pour de grands UA pour une puissance donnée a deux conséquences sur le cycle. L'une est l'élévation de la température dans l'évaporateur puisqu'elle est plus proche de celle de la source de chaleur. L'autre est le fait que la température d'absorption requise pour délivrer la chaleur utile à la boucle de chauffage est plus faible.

La surface du capteur solaire nécessaire diminue elle aussi lorsque UA augmente (Figure 2- 5) parce que la désorption est plus efficace. Cela s'explique par une température de générateur élevée et une basse température au condenseur. Pour de

très basses valeurs de UA (pour les deux UA = $0.2 \text{ kW} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ dans le cas présent), les performances du système chutent brutalement.



Les chiffres sur les courbes indiquent la surface du capteur solaire nécessaire en m^2 .

Figure 2- 5. Effet des coefficients globaux de transfert thermique sur les performances du système.

II.3.1.2 Température minimale d'alimentation du désorbeur

Lorsque la température du caloporteur entrant dans le désorbeur est basse, elle peut s'avérer insuffisante pour désorber la solution et il n'y a qu'un transfert de chaleur sensible. La Figure 2- 6 permet d'illustrer, par exemple, ce qui se passe dans le désorbeur avec une solution entrant à 51 m%, pour une température de condensation $T_c = 20^\circ\text{C}$ et une température du caloporteur alimentant le désorbeur T_g . On fait abstraction ici des pincements sur les échangeurs.

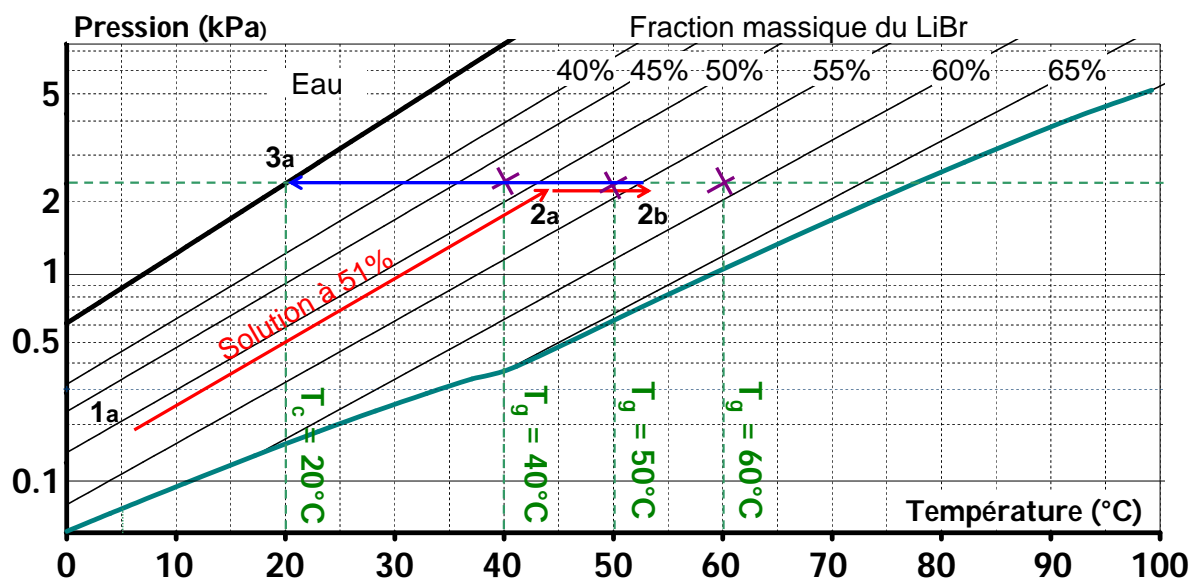


Figure 2- 6. Intérêt de la définition d'une température minimale du caloporteur en phase de charge.

La température de saturation étant de 45°C environ (point 2a), la solution ne peut désorber de l'eau pour un caloporteur alimentant le désorbeur à $T_g = 40^\circ\text{C}$. La solution est donc uniquement réchauffée et retourne dans le réservoir de solution. Une température $T_g = 53^\circ\text{C} > T_{2a}$ par contre permet à la solution de libérer de la vapeur d'eau et de sortir au point 2b.

Lorsque le procédé fonctionne souvent dans un régime où c'est uniquement de la chaleur sensible qui est fournie à la solution, le rendement thermique du système est dégradé. En plus, la durée de fonctionnement des pompes et des circulateurs est plus grande. Il convient donc de fixer une température minimale du caloporteur admissible au désorbeur durant la période de charge.

Cette régulation porte sur l'arrêt et le démarrage du circulateur de la boucle solaire W_2 (Figure 2- 1). Le circulateur W_2 ne démarre que si la température mesurée à la sortie du capteur T_{sco} est supérieure ou égale à la température minimale admissible T_{gmin} . Pour éviter les arrêts et démarrages successifs (phénomène de stop and go), on impose ici que le circulateur ne s'arrête que si la température T_{sco} est inférieure, par exemple, de 5°C à T_{gmin} .

Si le seuil T_{gmin} est trop élevé, on risque cependant de ne pas suffisamment profiter de la ressource solaire, surtout les jours de faibles ensoleillements. Des simulations du procédé avec différentes valeurs de température seuil ont été réalisées afin d'estimer un ordre de grandeur convenable. Le phénomène de stop and go n'est ici pas pris en compte. Le Tableau 2- 3 et la Figure 2- 7 récapitulent les performances sur une période de trois jours (22-24 avril).

Tableau 2- 3. Performances du système pour différentes valeurs de température seuil.

n° simulation	1	2	3	4
Température seuil [°C]	30	40	50	60
Énergie solaire délivrée au générateur [kWh]	42.9	40.1	37.4	34.8
Durée de fonctionnement des pompes [h]	20.14	13.78	10.05	8.35

L'essentiel de l'eau est stockée le premier jour (Figure 2- 7): quand la période est très bien ensoleillée, la température seuil ne joue pas un rôle important sur le fonctionnement du système puisque toutes les pompes démarrent et s'arrêtent presque à la même heure.

Lorsque la période est par contre peu ensoleillée et que le niveau de température du capteur solaire est relativement bas, des différences, dues notamment à la durée de fonctionnement du système, apparaissent : le système ne fonctionne pratiquement pas le troisième jour pour le seuil fixé à 60°C (Figure 2- 7).

Plus généralement, ceci s'observe également pendant les périodes de chauffage où le rayonnement solaire est relativement faible mais suffisant pour charger le système

et chauffer directement le bâtiment. Si le seuil T_{gmin} est trop élevé, on ne peut pas faire de désorption avec le surplus d'énergie au cours de ces périodes.

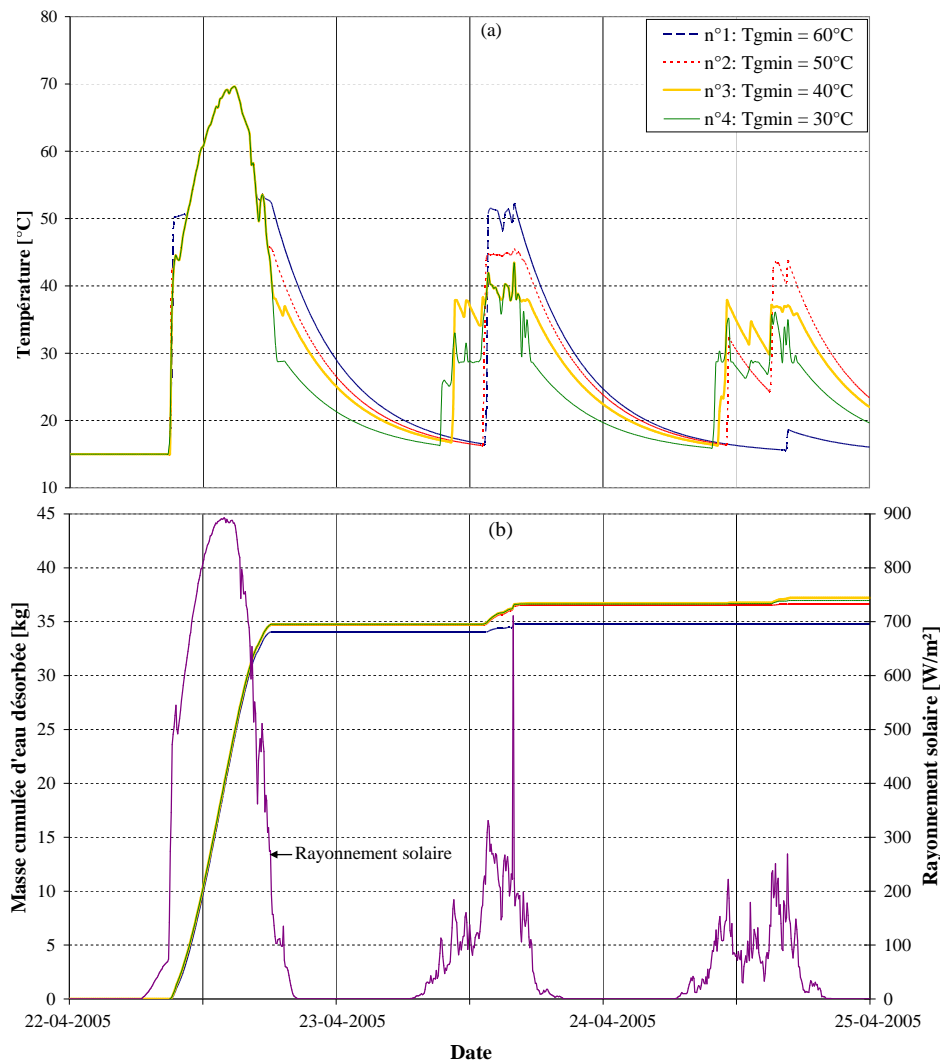


Figure 2- 7. Température dans le désorbeur et masse d'eau désorbée pour différentes valeurs de la température seuil (22-24 avril).

Cependant, on remarque que la durée de fonctionnement des auxiliaires sur les trois jours est deux fois plus élevée pour un seuil à 30°C que pour un seuil à 50°C (Tableau 2- 3). Le COP électrique du procédé diminuerait donc pour un seuil à 30°C sur cette période par rapport à un seuil à 50°C .

Les résultats précédents suggèrent que soient définis deux niveaux de température seuil : une sur la période bien ensoleillée de l'année et l'autre en mi-saison ou période de chauffage. On doit aussi tenir compte du fait que lorsque la solution alimentant le désorbeur est très concentrée, la température nécessaire à la désorption devient plus grande. Ainsi, en se référant à la Figure 2- 6, il serait impossible de désorber de la solution saturée (58 m%) avec une température de 50°C et un condenseur à 20°C . La définition du seuil peut donc aussi tenir compte du niveau de charge. Cela est simple à réaliser en pratique : on peut par exemple

assujettir la valeur de la température seuil T_{gmin} au niveau de l'eau désorbée dans le réservoir.

Dans nos simulations avec les données météorologiques de Chambéry, la température de 40°C apparaît comme un compromis acceptable sur une année.

II.3.1.3 Le débit de solution en période de charge

Des études précédentes réalisées sur des machines à absorption ont montré que le débit de solution est un paramètre clé pour les performances de tels systèmes [10]. L'optimisation du débit de solution apparaît encore plus pertinente dans le stockage de chaleur par absorption puisque les pertes par chaleur sensible sont plus importantes que dans un cycle de réfrigération, particulièrement à cause des pertes de circulation comme indiqué au Chapitre 1 (Chapitre 1, § IV.1.1). Par ailleurs, comme présenté à la Figure 2- 3, la puissance échangée dans le désorbeur varie beaucoup en fonction de la période et de la disponibilité de la chaleur solaire, ce qui pourrait nécessiter un ajustement du débit en fonction de ces apports. Pour bien comprendre les phénomènes en jeu, des simulations ont été faites en considérant trois jours en période de charge (22-24 avril). Le débit de solution a été varié entre $0.0015 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ et $0.012 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$, le pas de temps de simulation étant ramené à 1s (simplement parce que le temps de calcul n'est pas long : quelques minutes). Cette gamme de débit est comparable aux débits spécifiques (débit de solution divisé par la puissance dans le générateur) utilisés couramment dans les machines de réfrigération par absorption [23, 24]. On suppose que la résistance thermique du côté solution ne change pas significativement avec le débit de solution (coefficients de transferts thermiques constants) [10]. Les résultats des simulations sont récapitulés dans le Tableau 2- 4 et à la Figure 2- 8.

Tableau 2- 4. Performances du système sur une période de trois jours de charge pour différentes valeurs de débit de solution (22-24 avril).

n° simulation	4	5	6	7
Débit de solution [$\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$]	0.0015	0.003	0.006	0.012
Énergie solaire délivrée au générateur [kWh]	21.3	32.7	41.6	46.7
Durée de fonctionnement des pompes [h]	15.22	14.80	14.13	13.24

Lorsque le débit de solution est faible, la température de désorption est élevée (simulation n°1, Figure 2- 8a) car la capacité thermique de la solution est alors faible et la puissance évacuée l'est également. Ceci conduit à un moindre rendement des capteurs solaires. En plus, comme la limitation de température T_{gmax} est prise en compte, on tire peu de profit de la ressource solaire les jours bien ensoleillés (Tableau 2- 4, Énergie solaire délivrée au générateur). Au final, peu d'eau est libérée et stockée (Figure 2- 8b).

Par contre, pour un débit de solution élevé, le désorbeur fonctionne à basse température (simulation n°4, Figure 2- 8a) et les pertes de circulation augmentent : l'énergie solaire fournie à la solution contribue principalement à son élévation en température ; ainsi, une faible part de la puissance est effectivement utilisée pour la désorption de l'eau. En plus, une basse température de désorbeur est insuffisante pour désorber l'eau (II.3.1.2) lorsque la concentration de la solution est grande : le 24 avril, il n'y a pas de gain dans le réservoir d'eau pour un débit de $0.012 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 2- 8b). Enfin, un débit de solution élevé équivaut généralement à une puissance de pompage plus grande.

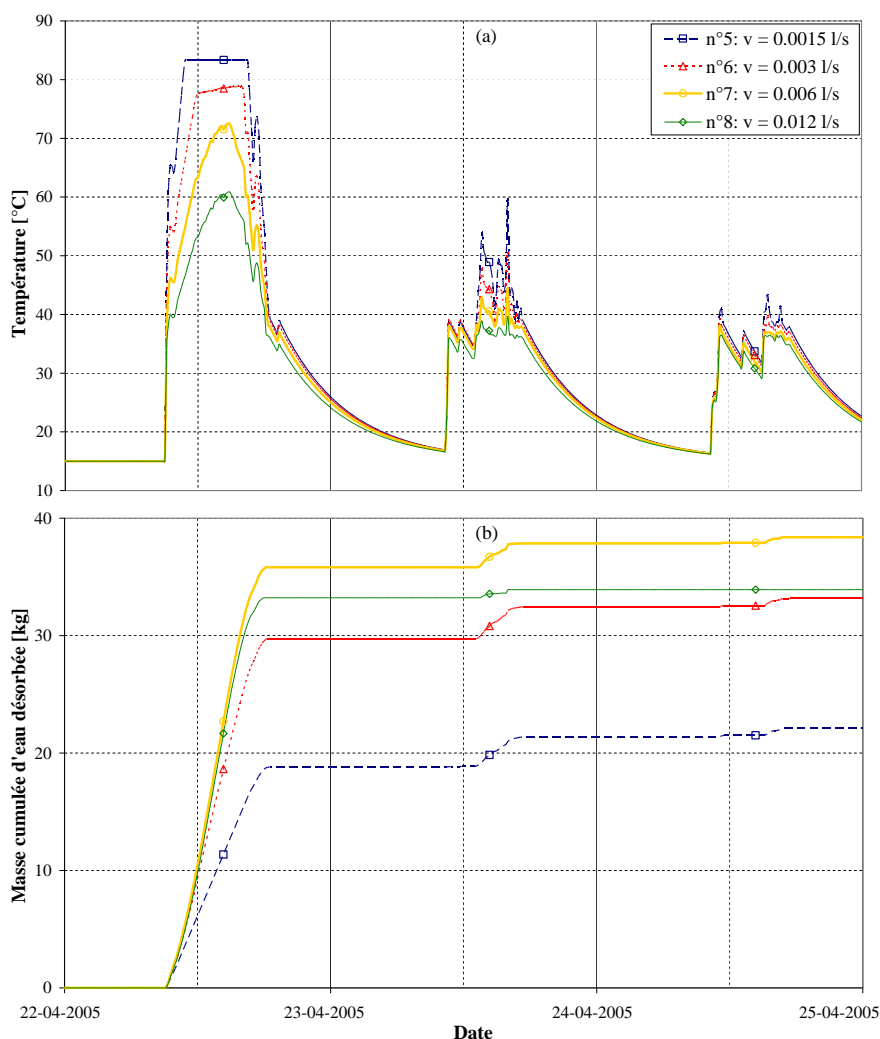


Figure 2- 8. Température à la sortie du désorbeur et masse d'eau désorbée sur une période de trois jours de charge pour différents débits de solution (22-24 avril).

Un débit de solution intermédiaire doit alors être choisi. Le débit de $0.006 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ en période de charge a été retenu pour les simulations suivantes afin de réduire les risques de cristallisation, avec une consommation électrique « raisonnable ».

II.3.1.4 Débit de solution en période de décharge

Puisque la désorption et l'absorption ne sont pas concomitantes, les débits de solution en période de charge et de décharge peuvent aisément être différents. Pour la

période d'absorption (Figure 2- 9), les trois jours considérés sont du 10 au 12 décembre : il y a uniquement de l'absorption durant ces jours et le réservoir de solution contient une solution saturée car elle contient des cristaux (Figure 2- 2). Ainsi, les conditions d'entrée de la solution dans le générateur sont les mêmes durant ces trois jours. Les besoins de chauffage du bâtiment s'élèvent à 51 kWh sur cette période.

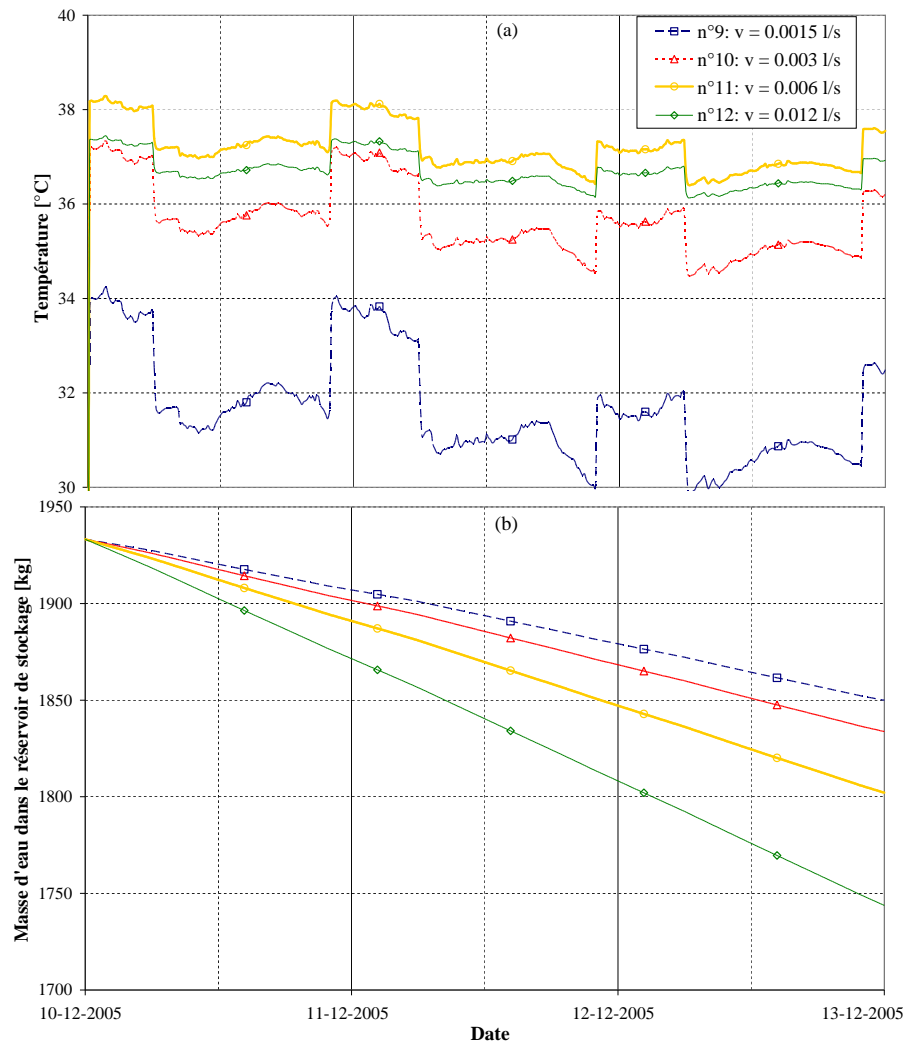


Figure 2- 9. Température et concentration à la sortie de l'absorbeur et masse d'eau disponible sur une période de trois jours de décharge pour différents débits de solution (10-12 décembre).

Lorsque le débit de solution augmente (Figure 2- 9):

➡ la quantité d'eau absorbée pour atteindre la température d'équilibre dans l'absorbeur augmente. En effet, la chaleur de la solution sortant de l'absorbeur est plus grande (plus grand débit) ce qui nécessite un supplément de vapeur d'eau, étant donné que l'essentiel de la chaleur d'absorption provient de cette dernière. Ceci suppose un effet négatif sur la densité de stockage puisque l'eau disponible dans le réservoir d'eau, est consommée plus rapidement pour une même production de chaleur utile ;

► la température d'absorption T_2 augmente puisque la solution sortant de l'absorbeur est plus concentrée à cause de la faible variation en concentration durant l'absorption. En conséquence, la température du caloporteur est aussi élevée et donc la puissance transmise au bâtiment est plus importante. Pour fournir la même température au bâtiment avec un débit plus important, on peut donc réduire la concentration de la solution (choisir une faible concentration minimale), ce qui affecte positivement la densité de stockage. Cependant, la température d'absorption chute rapidement pour des valeurs très élevées de débit (simulation n°8, Figure 2- 9), à cause de la chute de température dans l'évaporateur due à la grande quantité d'eau qui doit s'y évaporer.

Ces deux observations indiquent que l'augmentation du débit de solution conduit à une perte de circulation plus importante parce que le débit de la solution sortant de l'absorbeur contient plus de chaleur (sa température et sa concentration sont plus grandes : l'enthalpie augmente avec ces deux propriétés). Mais l'augmentation du débit favorise aussi le choix d'une faible concentration minimale de solution. Le choix d'un débit intermédiaire, suffisant pour fournir la puissance au niveau de température souhaité et mouiller la paroi de l'échangeur est alors recommandé. Le débit de $0.003 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ a été choisi pour les simulations suivantes.

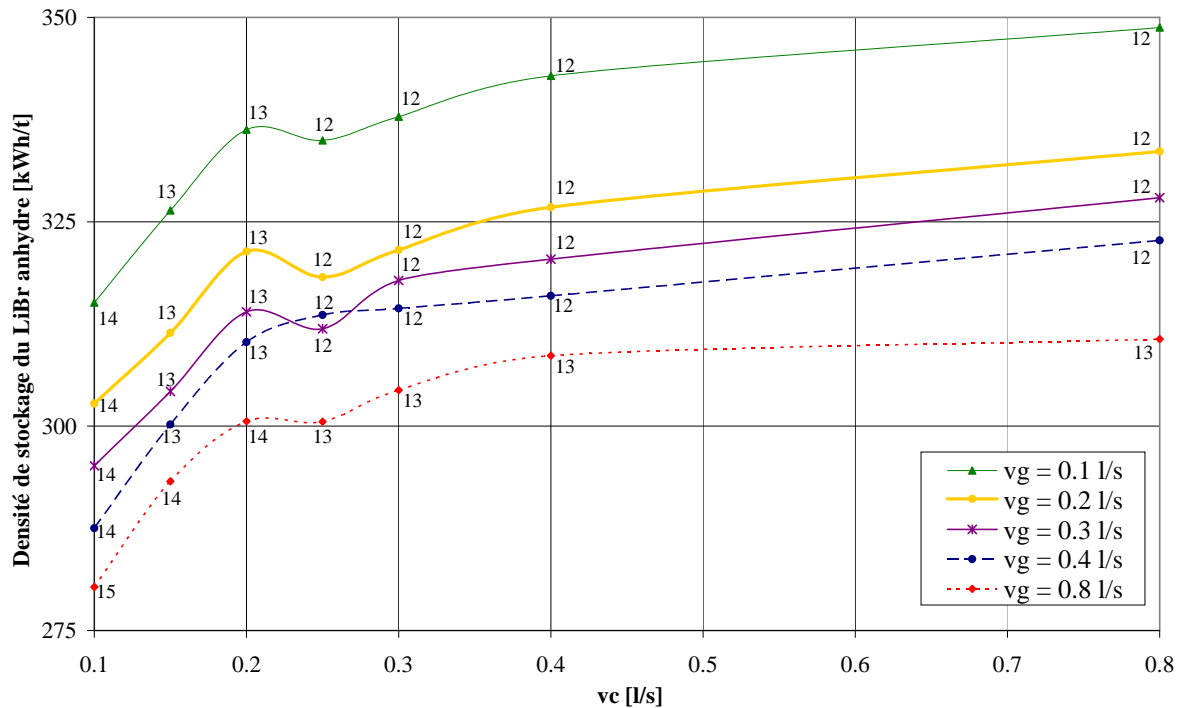
II.3.1.5 Débit des caloporteurs

Les débits de caloporteur (propylène glycol à 35 m%) du générateur (v_g) et du condenseur (v_c) sont également variés. Comme dans toutes les simulations, les coefficients globaux de transfert thermique des échangeurs sont supposés ne pas varier avec les débits.

Classiquement, le débit dans le capteur solaire est de $12\text{--}15 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ pour les systèmes à faible débit et $40\text{--}50 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ pour les systèmes à fort débit [25, 26]. Pour le choix du débit dans le plancher chauffant, on s'arrange pour que le débit soit tel que la chute de température du caloporteur soit inférieure à ou égale à 5°C , ce qui permet de diminuer la température de départ du fluide [27]. Dans cette section, nous avons fait varier le débit de $0.1 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ à $0.8 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le condenseur et le générateur. Cela correspond à $25\text{--}220 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ dans le circuit solaire primaire et $360\text{--}2880 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ dans le plancher chauffant.

Les résultats montrent que le débit dans le générateur influence peu la densité de stockage (Figure 2- 10). Cette dernière augmente de 25% pour une variation de 800% du débit du caloporteur. Logiquement, le faible débit signifie un faible écart entre le caloporteur et la température dans l'absorbeur ce qui conduit au choix d'une concentration minimale plus faible d'où une meilleure densité de stockage. La possibilité de charger plus souvent le procédé y contribue parce qu'on obtient plus souvent une température élevée à l'entrée du désorbeur pour un débit de caloporteur faible dans les capteurs solaires.

L'influence de la variation du débit dans l'évaporateur sur la densité de stockage est encore plus limitée (10% d'augmentation de la densité de stockage pour 800% sur le débit). L'augmentation est due à une température dans l'évaporateur légèrement plus élevée qui favorise une concentration minimale de solution plus faible. Mais la température du caloporteur étant maintenue à 10°C, l'élévation de la température dans l'évaporateur est assez limitée d'où la variation limitée de la densité de stockage. L'augmentation du débit dans le condenseur favorise aussi une légère baisse de la surface du capteur solaire nécessaire. Le fort débit dans le condenseur fait baisser la pression dans celle-ci ce qui favorise la désorption.



Les chiffres sur les courbes indiquent les surfaces de capteurs solaires en m² nécessaires.

Figure 2- 10. Influence des débits dans les circuits externes du procédé.

Des simulations avec un débit plus faible ($0.05 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$) dans le générateur n'ont pas permis d'atteindre de meilleures performances. D'une part, ce très faible débit conduit à des températures de sortie du capteur solaire élevées mais à des températures de désorption faibles à cause de sa faible capacité thermique. On aboutit alors à beaucoup de pertes par chaleur sensible puisque les faibles températures sont généralement insuffisantes pour désorber de l'eau. D'autre part, on ne profite pas suffisamment de la ressource solaire à cause de la limitation de la température d'entrée du générateur T_{gmax} .

En période de décharge, la chaleur cédée par le caloporteur au bâtiment entre la température de sortie d'absorbeur (quoique élevée) et la température de retour plancher est faible toujours à cause de sa faible capacité thermique.

Un débit de $0.1 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le générateur et $0.2 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le condenseur apparaît comme un bon compromis pour les conditions de fonctionnement étudiées ici.

II.3.1.6 Facteur d'équilibre

L'effet du facteur d'équilibre sur la densité de stockage a été étudié à partir de simulations annuelles. Pour différentes valeurs de facteur d'équilibre, les conditions pour satisfaire une température moyenne de caloporteur fourni à 30°C et un ratio maximal de cristallisation de 67% sont récapitulées dans le Tableau 2- 5.

Tableau 2- 5. Principaux paramètres de simulation et résultats pour différentes valeurs de facteur d'absorption.

n° simulation	9	10	11	12	13	14
Facteur d'équilibre α	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.00
Concentration minimale de la solution dans son réservoir (m%)	52.7	52.1	51.7	51.1	50.7	50.4
Surface de capteur solaire [m ²]	16	15	15	13	13	13
Densité de stockage du LiBr anhydre [kWh· t ⁻¹]	269	281	292	300	312	321
Densité de stockage de la solution aqueuse de LiBr [kWh· m ⁻³]	226	233	239	241	247	252

La densité de stockage augmente avec le facteur d'équilibre. Un faible facteur d'équilibre requiert une plus grande concentration minimale de solution dans le cycle annuel puisque seule l'interface de la solution est en équilibre avec la vapeur d'eau. La concentration moyenne de la solution sortant de l'absorbeur doit alors être plus grande que celle requise dans les conditions d'équilibre, ce qui implique que la concentration d'entrée du générateur doit aussi être augmentée.

De même, durant la désorption, la concentration moyenne de la solution est plus faible que celle de l'interface de sorte que la quantité réelle d'eau libérée est plus faible que dans les conditions d'équilibre. Il y a alors une plus grande perte de circulation et un plus grand besoin de chaleur pour la désorption, ce qui résulte en une surface de capteur solaire nécessaire plus grande.

Ces remarques suggèrent qu'une attention particulière doit être accordée au choix de l'échangeur du générateur parce que le facteur d'équilibre dépend à la fois de la conception de l'échangeur et du débit de solution [7, 13].

II.3.1.7 Utilisation d'un échangeur de solution

Dans les procédés de réfrigération et de pompes à chaleur à absorption, un échangeur de solution (SHX) est généralement utilisé entre l'absorbeur et le désorbeur afin de récupérer la chaleur de la solution sortant du générateur pour préchauffer celle qui y entre. Cela permet une augmentation significative du coefficient de performance thermique du procédé.

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet de l'insertion d'un SHX entre le générateur et le réservoir de solution (Figure 2- 11). Il est caractérisé par une efficacité ε définie par:

$$\varepsilon = \frac{h_{5,2i} - h_{5,1o}}{h_{5,2i} - h_{5,1i}} \quad \text{si } m_{2o} \cdot Cp_{2o} < m_{1o} \cdot Cp_{1o} \quad (56)$$

$$\varepsilon = \frac{h_{5,2o} - h_{5,1i}}{h_{5,2i} - h_{5,1i}} \quad \text{si } m_{2o} \cdot Cp_{2o} \geq m_{1o} \cdot Cp_{1o}$$

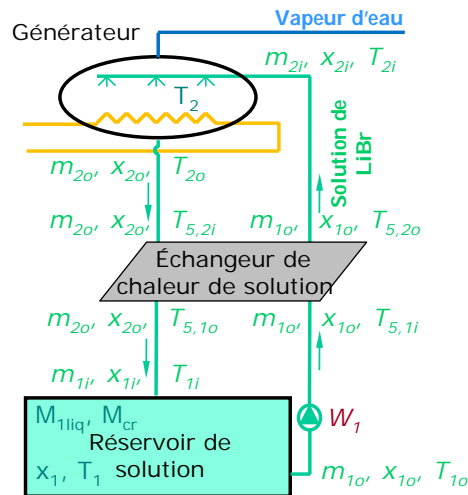


Figure 2- 11. Insertion d'un échangeur de solution entre le générateur et le réservoir de solution.

Deux simulations ont été faites et les résultats (Tableau 2- 6) sont comparés avec ceux du système sans SHX.

Tableau 2- 6. Principaux paramètres et résultats de simulation pour différentes valeurs d'efficacité de l'échangeur de solution.

n° simulation	14	15	16
Efficacité ε	0	0.4	0.8
Concentration minimale de la solution dans son réservoir [m%]	50.4	49.3	48.0
Surface de capteur solaire [m ²]	13	9	6
Densité de stockage du LiBr anhydre [kWh· t ⁻¹]	321	375	442
Densité de stockage de la solution aqueuse de LiBr [kWh· m ⁻³]	252	285	322

La densité de stockage est améliorée de près de 40% (LiBr anhydre) lorsque qu'un SHX avec une efficacité $\varepsilon = 0.8$ est ajouté au procédé grâce à la récupération de chaleur durant le préchauffage de la solution entrant au générateur. La récupération de chaleur signifie, en effet, moins d'eau à absorber pour délivrer la même puissance utile. La variation de concentration dans l'absorbeur est alors moins importante, ce qui permet le choix d'une concentration minimale de solution faible. La surface de capteur solaire requise diminue également de façon significative grâce à la récupération pour des raisons évidentes.

Cependant, durant la désorption, il y a un risque de cristallisation dans le SHX pour la solution sortant du désorbeur. En effet, la concentration de cette solution est élevée et sa température diminue dans le SHX. Pour éviter cette éventualité, le SHX

peut être utilisé uniquement en période de décharge par exemple en utilisant un court-circuit hydraulique. L'effet de cette mesure de prévention sur la densité de stockage est marginal mais la surface de capteur solaire nécessaire changera puisque la désorption ne profite plus de la récupération de chaleur.

II.3.2 Influence des conditions opératoires

II.3.2.1 Température environnante des réservoirs de stockage

La température environnante du réservoir de solution détermine la concentration globale maximale acceptable de la solution dans son réservoir, étant donné que cette température influe sur la solubilité. Cette solubilité varie peu entre 5°C et 10°C (58.14 à 58.87 m%) ce qui est faible pour influencer significativement sur la densité de stockage. La légère augmentation de la densité de stockage entre 5 et 10°C (15%, Figure 2- 12) est liée à la chaleur sensible accumulée dans les deux réservoirs. Le rendement thermique du procédé est aussi amélioré lorsque la température de stockage augmente puisque le procédé présente moins de pertes de circulation.

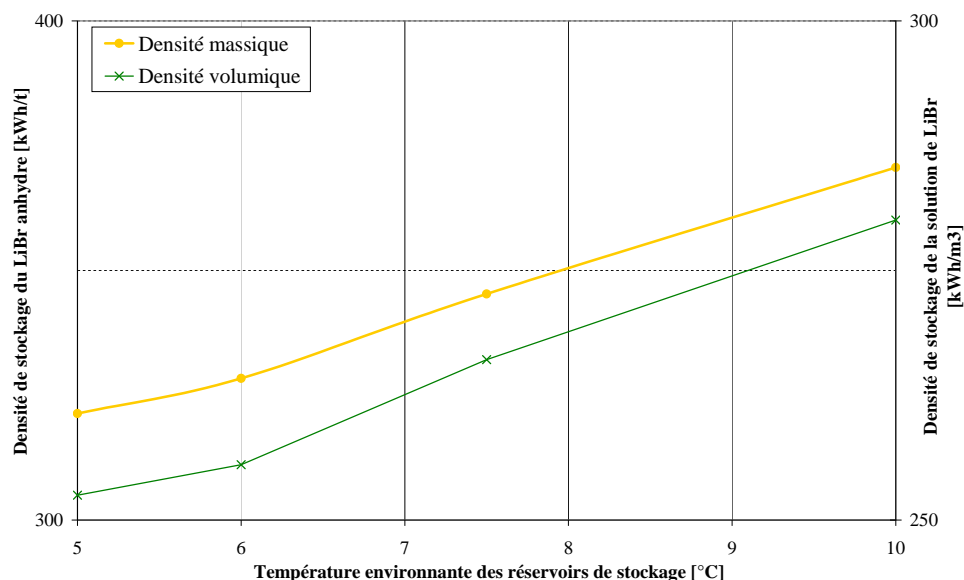


Figure 2- 12. Impact de la température environnante des réservoirs de stockage sur la densité de stockage.

II.3.2.2 Ratio maximal de cristallisation

La Figure 2- 13a montre la densité de stockage en fonction du ratio maximal de cristallisation pour des températures moyennes du caloporteur de 30°C et 33°C. Un ratio de cristallisation $r = 99\%$ serait impossible en pratique à cause des difficultés de circulation de la solution qui apparaîtraient alors, mais les simulations sont utiles pour en évaluer le potentiel. La cristallisation peut augmenter la densité de stockage plus de trois fois. Cependant, au-dessus d'un ratio maximal de cristallisation de 70%, les gains deviennent de moins en moins significatifs alors que la complexité technique du procédé augmente (circulation de solution et gestion de la cristallisation). Le rendement thermique du stockage diminue aussi alors légèrement parce la température nécessaire à la désorption augmente avec la concentration de la

solution. L'impact de cette variation de densité énergétique sur le volume de réservoir nécessaire dans le cas d'une maison individuelle ayant des besoins annuels de 1800 kWh pour le chauffage est représenté Figure 2- 13b. Dans le cas d'un taux de cristallisation de 70%, le volume de stockage de solution nécessaire est d'environ 7 m³, ce qui pourrait être acceptable pour une application réelle. Le ratio maximal de cristallisation de 67% a été ainsi retenu pour toutes les simulations.

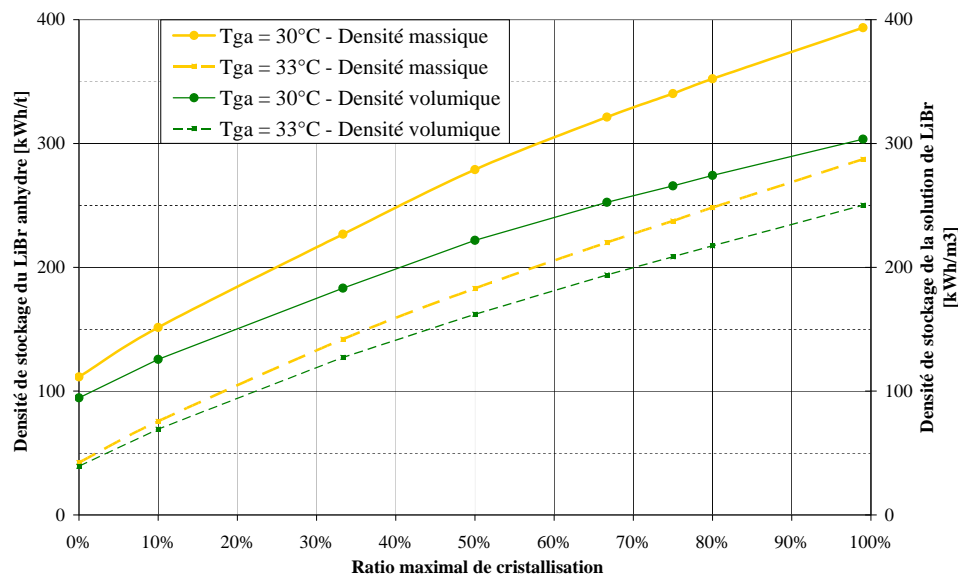


Figure 2- 13a. Effet du ratio maximal de cristallisation et de la température moyenne du caloporteur sur la densité de stockage.

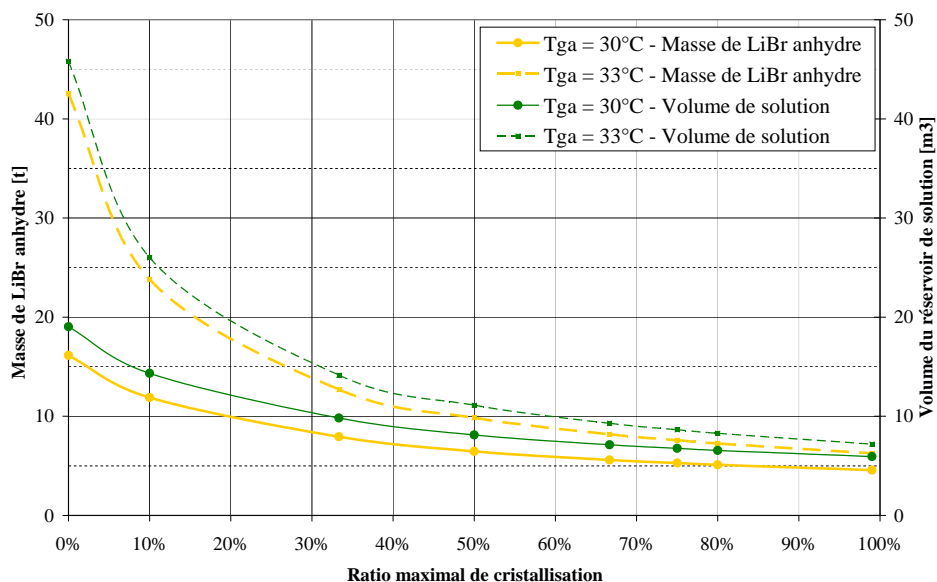


Figure 2- 13b. Effet du ratio maximal de cristallisation et de la température moyenne du caloporteur sur le volume et la masse nécessaires pour le stockage pour un besoin de 1800 kWh.

II.3.2.3 Température moyenne du caloporteur (chauffage)

La Figure 2- 13a montre également l'augmentation de la densité de stockage lorsqu'on diminue le niveau de température nécessaire pour le chauffage du bâtiment. Pour obtenir une température d'absorption toujours suffisamment élevée, la

concentration minimale de solution requise est également élevée. En conséquence, la densité de stockage est faible. Le procédé est donc plutôt adapté aux bâtiments performants dotés d'émetteurs de chaleur basse température, par exemple, de planchers chauffants. Une température de 30°C est suffisante pour assurer des conditions de confort dans un bâtiment performant comme suggéré par différents auteurs [23, 24]; c'est cette valeur qui a été utilisée dans les différentes simulations paramétriques.

II.3.2.4 Puissance nécessaire au chauffage

Finalement, des simulations ont été faites pour une maison ayant des besoins de chauffage trois fois plus élevés que ceux considérés jusqu'ici, soit 45 kWh· m⁻²· an⁻¹. La puissance demandée, le coefficient global de transfert thermique des échangeurs, le débit de circulation de solution et de l'eau ont été triplés afin de garder les mêmes proportions, permettant ainsi des comparaisons (Tableau 2- 7).

Lorsque la quantité d'énergie demandée augmente, la taille des principaux composants du système (réservoirs d'eau et de solution, surface de capteur solaire, etc.) augmente proportionnellement.

Les hypothèses précédentes sont toutefois à moduler dans la mesure où pour d'importantes surfaces de captation solaire, l'agencement des capteurs serait à optimiser afin d'avoir un meilleur rendement et des pertes de charge réduites. Cependant, les calculs de capteurs présentés supposent que les capteurs sont montés en série. En pratique pour des grandes surfaces comme 36 m² (simulation n°17), c'est un montage série-parallèle qui serait adéquat. On pourrait donc obtenir un meilleur rendement des capteurs et donc aboutir à une moindre surface de captation nécessaire. De plus, l'optimisation du débit de solution ne conduirait peut-être pas à un débit triple de ce qui est retenu dans le cas de la maison passive.

Tableau 2- 7. Performances du système dans le cas de deux bâtiments de consommations énergétiques différentes.

n° simulation	14	17
Besoins de chaleur pour le chauffage [kWh· m ⁻² · an ⁻¹]*	15	45
Ratio maximal de cristallisation [%]*	67	67
Température moyenne du caloporteur (chauffage) [°C]*	30	30
Débit de solution dans le générateur pour l'absorption [l· s ⁻¹]*	0.003	0.009
Coefficient global de transfert thermique de l'échangeur du générateur [kW· °C ⁻¹]*	0.4	1.2
Chaleur totale délivrée au bâtiment durant l'année [kWh]	1812	5431
Surface du capteur solaire [m ²]	13	39
Densité de stockage du LiBr anhydre [kWh· t ⁻¹]	321	326
Densité de stockage de la solution aqueuse de LiBr [kWh· m ⁻³]	252	256
Rendement thermique du stockage [%]	37.3	37.9

* Paramètres utilisés dans le dimensionnement du procédé simulé.

III. Bilan de l'étude paramétrique

Un modèle dynamique du système de stockage de chaleur solaire par absorption a été développé pour la simulation du système afin d'évaluer les performances du procédé et d'en optimiser la conception. De cette étude, il ressort que :

- ➡ La densité de stockage augmente avec les coefficients globaux de transfert thermique des échangeurs de chaleur à cause d'un plus faible pincement. La surface de capteur solaire requise est significativement réduite pour les mêmes raisons.

- ➡ Le choix d'une température minimale du caloporteur pendant la désorption est importante pour un meilleur rendement du procédé.

- ➡ Le débit de solution en période de charge affecte également beaucoup la densité de stockage. Si ce débit est faible, on tire peu profit de la ressource solaire et donc peu d'eau est stockée. S'il est par contre élevé, la chaleur apportée sert en grande partie à élever la température de la solution et non à désorber. Une optimisation est alors nécessaire.

- ➡ Le débit de solution en période de décharge est crucial pour la densité de stockage. Il doit être le plus faible possible, mais suffisant pour fournir la puissance demandée à la température de décharge souhaitée et pour mouiller la paroi de l'échangeur.

- ➡ L'influence des débits des caloporteurs sur la densité de stockage est faible.

- ➡ La densité de stockage diminue d'environ 20% lorsque le facteur d'absorption diminue de 1 à 0.75. La surface du capteur solaire nécessaire pour la charge du système augmente aussi à cause de pertes de circulation plus grandes.

- ➡ L'insertion d'un échangeur de solution entre le réservoir de solution et le générateur améliore considérablement l'efficacité thermique du procédé ainsi que sa densité de stockage grâce à la récupération de chaleur.

- ➡ L'augmentation de la température de stockage (5°C à 10°C) augmente légèrement la densité de stockage (15%) grâce à la chaleur sensible accumulée ;

- ➡ La cristallisation semble nécessaire à la compétitivité du procédé puisqu'elle permet de réduire significativement (plus de 50%) les masses et volume de stockage nécessaires (qui demeurent élevés cependant).

- ➡ La température de décharge doit être choisie la plus faible possible afin d'améliorer la densité de stockage. Ce procédé est alors plus adapté pour des bâtiments énergétiquement efficaces avec des planchers chauffants basse température.

- ➡ Lorsque la quantité d'énergie demandée augmente, la taille de principaux composants (réservoirs d'eau et de solution, surface de capteur solaire, etc.) augmente presque proportionnellement.

Références

- [1] Balaras CA, Henning H-M, Grossman G, Podesser E, Infante Ferreira CA. Solar Cooling: An Overview of European Applications & Design Guidelines. *ASHRAE Journal*. 2006;48(6):14-22.
- [2] Vanek F, Albright L. *Energy Systems Engineering Evaluation and Implementation*. McGraw-Hill Professional; 2008. p. 532.
- [3] Trinkl C, Zörner W, Alt C, Stadler C. Performance of Vacuum Tube and Flat Plate Collectors Concerning Domestic Hot Water Preparation and Room Heating. *Proceedings of the 2nd European Solar Thermal Energy Conference*; 2005 Jun 21-22; Freiburg, Germany. 2005.
- [4] Fischer S, Heidemann W, Mäüller-Steinhagen H, Perers B, Bergquist P, Hellström B. Collector test method under quasi-dynamic conditions according to the European Standard EN 12975-2. *Solar Energy*. 76(1-3):117-23.
- [5] Thevenard D, Haddad K, Purdy J. Development of a New Solar Collector Model in ESP-R. *Proceedings of the Canadian Solar Buildings Conference*; 2004 Aug 20-24; Montreal, Canada. 2004.
- [6] EN 12975-2:2006 Thermal solar systems and components - Solar collectors - Part 2: Test methods.
- [7] Patnaik V, Perez-Blanco H, Ryan WA. A simple analytical model for the design of vertical tube absorbers. *ASHRAE Transactions*. 1993;99(2):69–80.
- [8] Banasiak K, Koziol J. Mathematical modelling of a LiBr-H₂O absorption chiller including two-dimensional distributions of temperature and concentration fields for heat and mass exchangers. *International Journal of Thermal Sciences*. 2009;48(9):1755-64.
- [9] Herold KE, Radermacher R, Klein SA. *Absorption Chillers and Heat Pumps*. Boca Raton: CRC Press Inc, 1996.
- [10] Grossman G, Zaltash A, DeVault RC. Simulation and performance analysis of a 4-effect lithium bromide-water absorption chiller. *ASHRAE Transactions*. 1995;101(1):1302–12.
- [11] George JM, Murthy SS. Influence of absorber effectiveness on performance of vapour absorption heat transformers. *International Journal of Energy Research*. 1989;13(6):629-38.
- [12] Kim KJ, Berman NS, Chau DSC, Wood BD. Absorption of water vapour into falling films of aqueous lithium bromide. *International Journal of Refrigeration*. 1995;18(7):486-94.
- [13] Andberg JW, Vliet GC. Design Guidelines for Water-Lithium Bromide Absorbers. *ASHRAE Transactions*. 1983;89 (Part 1B):220-32.
- [14] Kaushik S, Sheridan N, Lam K, Kaul S. Dynamic simulation of an ammonia-water absorption cycle solar heat pump with integral refrigerant storage. *Journal of Heat Recovery Systems*. 1985;5(2):101-16.
- [15] Apelblat A, Tamir A. Enthalpy of solution of lithium bromide, lithium bromide monohydrate, and lithium bromide dihydrate, in water at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 1986;18(3):201-12.
- [16] Valentin T-B. *Intégration énergétique dans les bâtiments par l'utilisation combinée de l'énergie solaire et de la géothermie basse température*. PhD thesis. Souyri B, Achard G, advisors. Chambéry:LOCIE, Université de Savoie, 2006.
- [17] Dangel U. *Project summary*. 1st ed: Birkhäuser Basel, 2010.
- [18] Heimrath R, Haller M. The Reference Heating System, the Template Solar System of Task 32. IEA Solar Heating and Cooling programme "Advanced storage concepts for solar and low energy buildings", 2007. http://www.iea-shc.org/publications/downloads/task32-Reference_Heating_System.pdf.
- [19] M. Conde Engineering. Thermophysical properties of brines. Zurich, Switzerland, 2002. <http://www.mrc-eng.com/Downloads/Brine%20Properties.pdf>.

- [20] Cellule de recherche Architecture et climat, Université catholique de Louvain. Le capteur solaire à eau chaude. 2011 [cited 2011 Oct 4]; Available from: http://www.energieplus-lesite.be/energieplus/page_16760.htm#c20774.
- [21] EOXS Sarl. Votre installation solaire thermique sans risque de surchauffe. 2011 [cited 2011 Oct 5]; Available from: <http://eoxs.eu/guides/Descriptif-technique-Drain-Back.pdf>.
- [22] Letz T, INES Education. Solaire thermique: Boucle de décharge. 2007 [cited 2011 Oct 8]; Available from: <http://www.ines-solaire.com/solth/page117.html>.
- [23] Florides GA, Kalogirou SA, Tassou SA, Wrobel LC. Design and construction of a LiBr-water absorption machine. Energy Conversion and Management. 2003;44(15):2483-508.
- [24] Mazloumi M, Naghashzadegan M, Javaherdeh K. Simulation of solar lithium bromide water absorption cooling system with parabolic trough collector. Energy Conversion and Management. 2008;49(10):2820-32.
- [25] Jähnig D, Thür A, Breidler J, Kuhness G, Letz T, Pappillon P, et al. Solar Combi systems promotion and standardisation: D5.1b: Standard procedure describing how to evaluate solar combisystems. Combisol project. 2008. <http://www.combisol.eu/servlet/getBin?name=0132957EAC69B639C51B01691AC134FB1302100123385.pdf>.
- [26] Papillon P, Albaric M, Letz T, Cholin X. Solar Combisystems Promotion and Standardisation: D7.3 : Workshop for installers. CombiSol project. 2010.
- [27] Silve H. Le plancher chauffant/rafraîchissement. 2011 [cited 2011 Nov 25]; Available from: http://herve.silve.pagesperso-orange.fr/plancher_chauffant.htm.

Chapitre 3

***ÉTUDE
EXPÉRIMENTALE
DU PROCÉDÉ***

I. Conception du prototype

La modélisation et la simulation dynamique ont permis de dimensionner un prototype que nous avons construit pour tester le système dans des conditions bien maîtrisées, susceptibles de décrire un fonctionnement réel afin de prouver la faisabilité du procédé. Les résultats de l'expérimentation seront également utilisés dans la validation du modèle dynamique qui a été développé.

Le prototype est prévu pour un stockage de 8 kWh d'énergie, pour fournir une température moyenne de caloporteur de 30°C avec un ratio maximal de cristallisation $r = 33\%$. Il a été choisi de se limiter à ce ratio de cristallisation pour les premiers tests afin de vérifier que les mesures prises pour gérer la cristallisation sont efficaces. Des simulations à partir du modèle, nous déduisons les caractéristiques du prototype résumées dans le Tableau 3- 1. La puissance de dimensionnement est de 1.5 kW (absorption) sachant que la puissance maximale nécessaire pour le chauffage d'une maison individuelle de 120 m² satisfaisant à la norme Maison Passive est de 1.2 kW.

Tableau 3- 1. Valeurs caractéristiques du prototype de stockage envisagé.

Capacité de stockage	8 kWh
Puissance de chauffage maximale	1.5 kW
Puissance de chauffage moyenne	1 kW
Masse de sel de LiBr contenu dans la solution	41.7 kg
Masse initiale de la solution de LiBr	83.4 kg
Volume utile du réservoir de solution de LiBr	51 l
Volume utile du réservoir d'eau	16 l

La contrainte principale dans la conception de ce prototype est la gestion du vide. La gestion de la cristallisation et des risques de corrosion constituent un autre défi. Des tests de compatibilité entre le LiBr et le cuivre, l'aluminium et l'acier inoxydable faits par le CEA Greth sur plusieurs jours, à température ambiante, suggèrent que sur une période de test réduite, la corrosion est négligeable [1]. L'acier inoxydable a donc été retenu comme matériau principal dans la construction du prototype.

La Figure 3- 1 donne un aperçu global du prototype avec ses trois composants principaux : le réacteur (contenant les deux échangeurs) et les deux réservoirs de stockage.

Initialement, il était envisagé que les échangeurs (désorbeur/absorbeur, condenseur/évaporateur) se situent au-dessus des réservoirs ce qui permettrait une circulation par gravité lors du passage des liquides vers les réservoirs de stockage. Deux pompes suffiraient alors pour les renvoyer aux échangeurs. Cependant, des

contraintes de sécurité et d'encombrement ont conduit à renoncer à cette configuration.

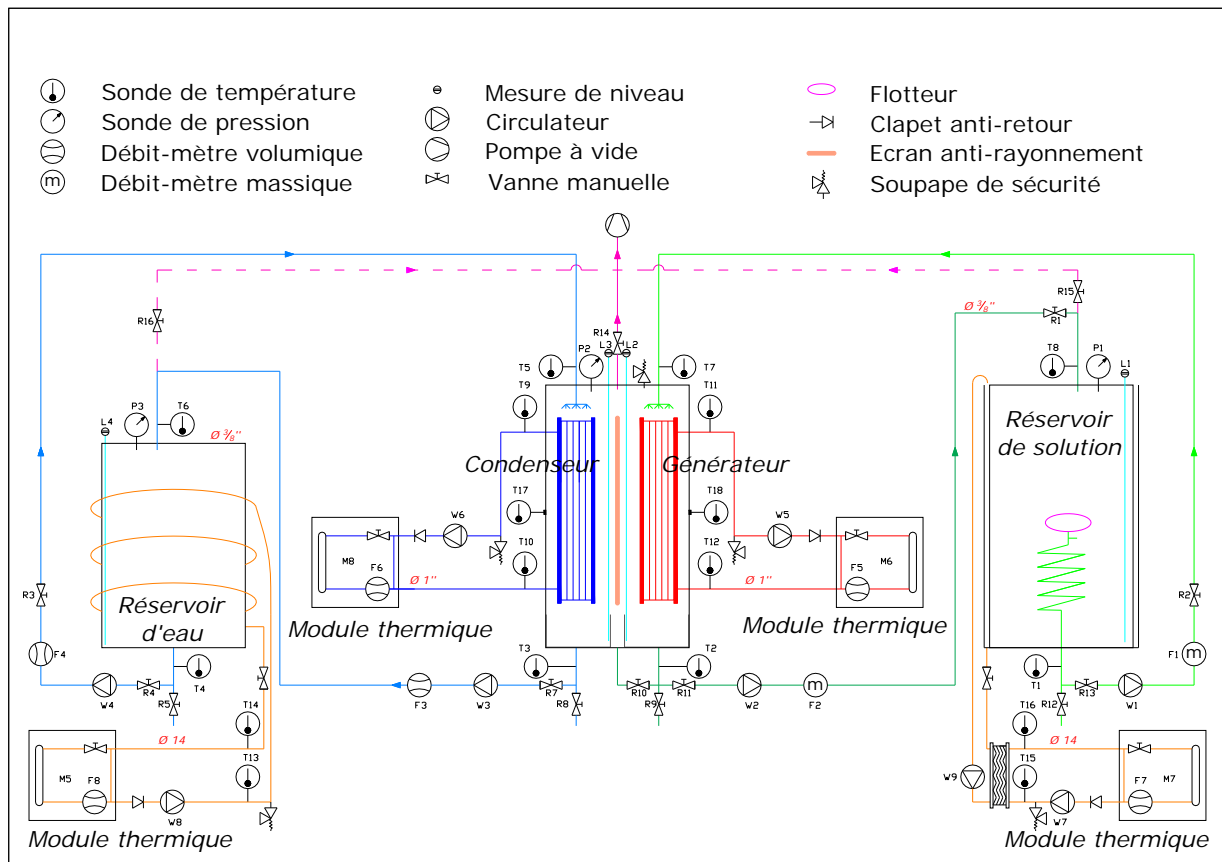


Figure 3- 1. Schéma du prototype de stockage de chaleur solaire par le LiBr.

I.1 Les échangeurs de chaleur et de masse

Comme dans tous les procédés de sorption où l'eau est le sorbat, les conditions d'équilibre thermodynamique imposent un fonctionnement du système à basse pression (entre 0. 1 et 10 kPa absolu). Par rapport à un fonctionnement à pression supérieure à la pression atmosphérique, on observe de fortes évolutions des paramètres physiques de l'eau entre 100°C et 10°C (diminution de la conductivité thermique et de la masse volumique, augmentation de la viscosité notamment) qui influent sur les conditions d'échange thermique et massique. La diminution considérable de la masse volumique de la vapeur signifie une augmentation importante des pertes de charge, ce qui serait très préjudiciable aux performances de la machine, notamment en phase de décharge (évaporation/absorption). Ces contraintes ainsi que le caractère multifonctionnel nécessaire pour chaque échangeur (condenseur = évaporateur ; désorbeur = absorbeur) nous ont conduits à privilégier des échangeurs à film mince avec de grandes surfaces d'échange de type échangeurs à film ruisselant ou tombant. C'est le type d'échangeur couramment utilisé dans les machines à absorption [2] qui sont, cependant, généralement d'un niveau de puissance plus élevé (de l'ordre de 100 kW). Ce type d'échangeur présente l'avantage d'avoir le coefficient de transfert thermique accru aux faibles différences de températures [3]. En

plus, la perte de charge dans l'échangeur est minimisée [3, 4] puisque la force hydrodynamique est uniquement la gravité et aucune pompe additionnelle n'est nécessaire.

Les échangeurs conçus par la CIAT et le LOCIE, sont des échangeurs à tubes et à calandre avec changement de phase à l'intérieur des tubes.

Les plans et coupes détaillés des échangeurs sont donnés à l'Annexe E. Ils sont tous deux identiques puisque les puissances simultanées requises ont des valeurs théoriquement proches quelle que soit la phase de fonctionnement. Les deux échangeurs sont rassemblés dans une même calandre (le réacteur, en acier inoxydable) dans le but de réduire autant que possible les pertes de charge de la vapeur et l'encombrement (Figure 3- 2).

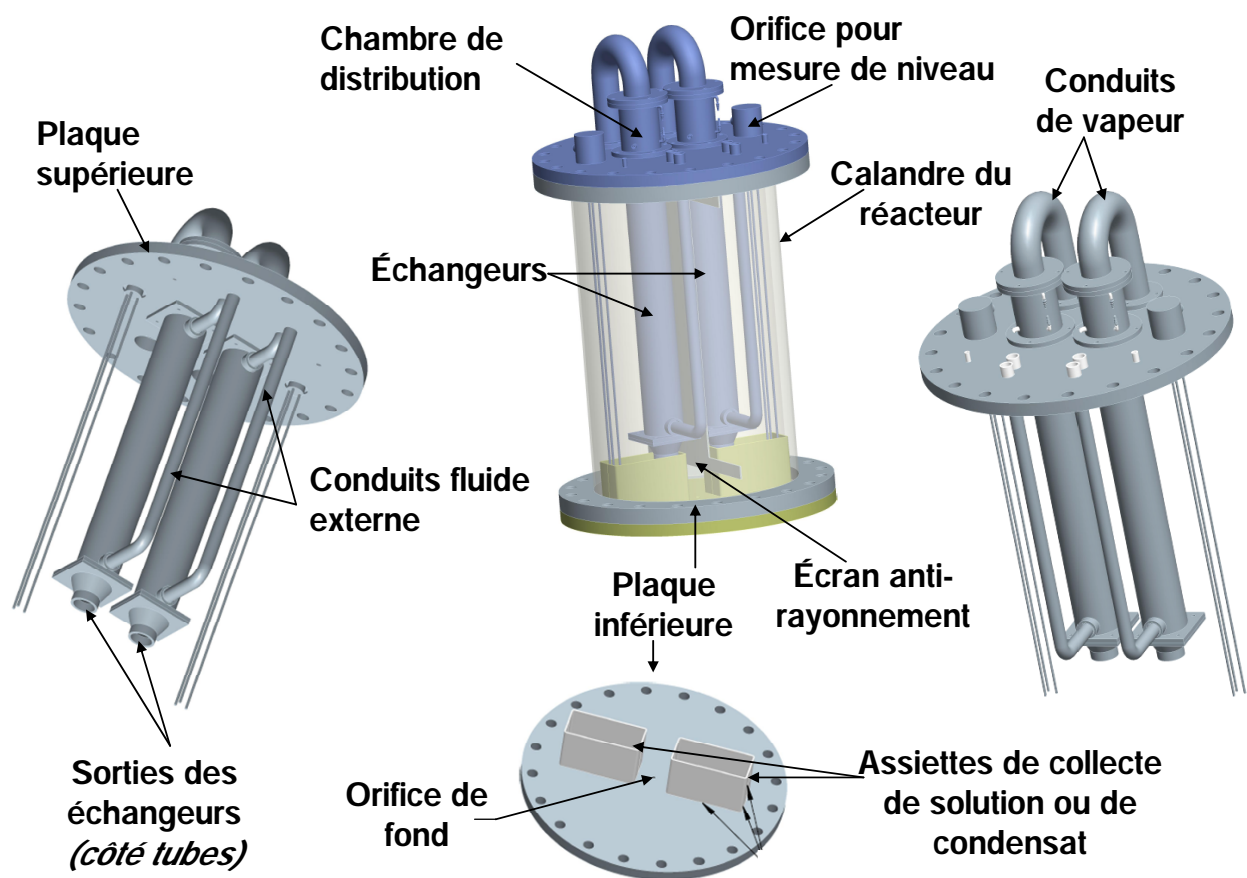
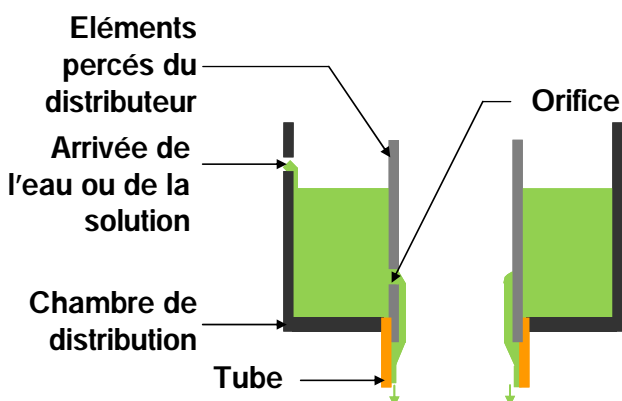
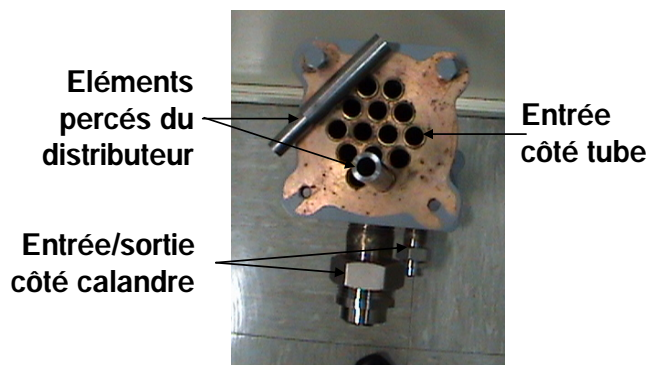
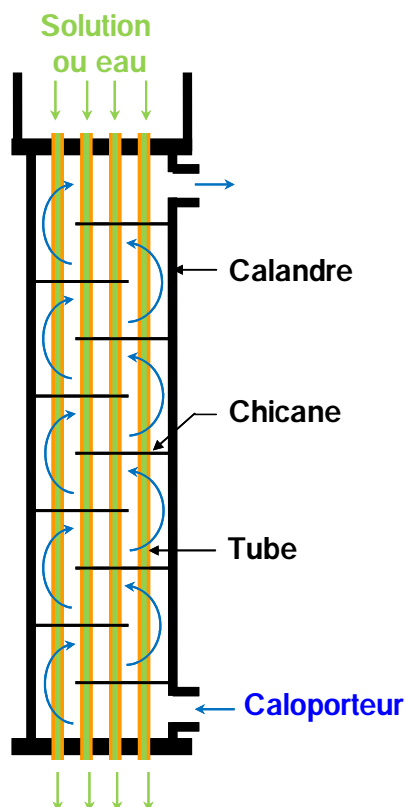


Figure 3- 2. Le réacteur.

Dans chaque échangeur, le fluide du circuit intérieur (provenant des réservoirs : solution de LiBr ou eau) circule côté tube et celui du circuit externe (caloporteur vers le bâtiment, les capteurs solaires, évacuation/apport de chaleur au condenseur/évaporateur) passe du côté calandre. Le tube est en laiton à l'aluminium (CuZn22Al2), un alliage de cuivre avec une tenue particulière à la corrosion [5-7]. La Figure 3- 3 présente la tête de distribution du liquide dans les tubes. Chaque tube est alimenté par le dessus grâce à des distributeurs. La vapeur produite peut entrer ou sortir de l'échangeur aussi bien par le haut que par le bas, ce qui permet de réduire les pertes de charge de la vapeur.



(a) Principe de l'échangeur

(b) Tête d'un échangeur et principe du distributeur

Figure 3- 3. Principe de fonctionnement d'un échangeur.

En dessous de chaque échangeur se trouve une petite assiette dans laquelle s'accumule le liquide sortant de l'échangeur avant son pompage par les pompes W_2 et W_3 (Figure 3- 1) lorsqu'il atteint un niveau prédéfini. La surface de l'assiette est réduite autant que possible pour limiter l'absorption directe de vapeur par la solution contenue dans l'assiette en dessous du générateur (désorbeur/absorbeur).

Un orifice situé sur la plaque inférieure (Figure 3- 2), qui est calorifugée, permet de récupérer la vapeur condensée sur les parois. Un écran anti-rayonnement a été placé dans cette enceinte en vue de réduire les échanges radiatifs directs entre les deux échangeurs qui fonctionnent à des températures différentes (20 à 80°C). En vue d'assurer une répartition homogène des débits dans les tubes des échangeurs, quatre pieds coulissants pour assurer la verticalité du réacteur sont prévus. Les principales caractéristiques d'un échangeur sont résumées dans le Tableau 3-2. Le dimensionnement de l'échangeur est présenté à l'Annexe F.

Tableau 3- 2. Principales caractéristiques de chaque échangeur

Caractéristique	Unité	Valeur
Coefficient d'échange paroi extérieure	$W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1}$	4000
Débit nominal de solution (circuit interne)	$l \cdot h^{-1}$	21.6
Débit nominal du caloporteur (circuit externe)	$l \cdot h^{-1}$	360
Pertes de charge (circuit externe)	mCE	0.05
Longueur du tube	mm	620
Diamètre du tube	mm	12
Nombre de tubes		14
Nombre des orifices par tubes		3
Diamètre de chaque orifice	mm	0.4

I.2 Le réservoir de stockage de solution et le réservoir de stockage d'eau

Le réservoir d'eau est en acier inoxydable tandis que celui de la solution est un cylindre de verre.

Conformément aux hypothèses de simulation, la température autour des réservoirs sera maintenue constante (10°C environ). Pour ce faire, un échangeur tubulaire (serpentin en cuivre 14/16) de 25m de long est réalisé autour du réservoir d'eau (Figure 3- 4).



Figure 3- 4. Le réservoir d'eau entouré du serpentin en cuivre (avant la mise en place de l'isolant).

L'échange de chaleur qu'on peut espérer d'un tel échangeur n'est cependant pas idéal, surtout que le contact entre le serpentín et la paroi n'a pu être bien mis en œuvre. Initialement, il était prévu d'arroser le réservoir grâce à un cerceau percé de nombreux trous ce qui permettrait de faire ruisseler de l'eau sur toute la paroi et d'espérer une convection plus efficace. Cette idée a été abandonnée pour des contraintes liées au fonctionnement des modules thermiques qui sont utilisés pour les tests.

Quant au réservoir de solution, son maintien en température est assuré par la circulation d'eau dans une colonne en plexiglas transparent dans lequel est plongé le réservoir en verre (Figure 3- 5). On peut alors observer la cristallisation et d'éventuels phénomènes de convection (due à des différences de température ou de concentration) ou une stratification dans le réservoir de solution. Le bac en plexiglas est également utile pour des raisons de sécurité, au cas où l'implosion du réservoir de verre se produirait à cause des niveaux de pressions internes (3-10 mbar).

L'alimentation du réservoir de solution se fait par le haut de façon centrale. Le prélèvement est fait au moyen d'une prise flottante pour éviter que des cristaux ne gênent le fonctionnement de la pompe de solution W_1 . En effet, les cristaux étant plus denses que la solution, ils s'accumulent plutôt au fond du réservoir. L'inconvénient éventuel d'un tel dispositif est le risque de pomper de la solution moins concentrée si la stratification s'avère significative.

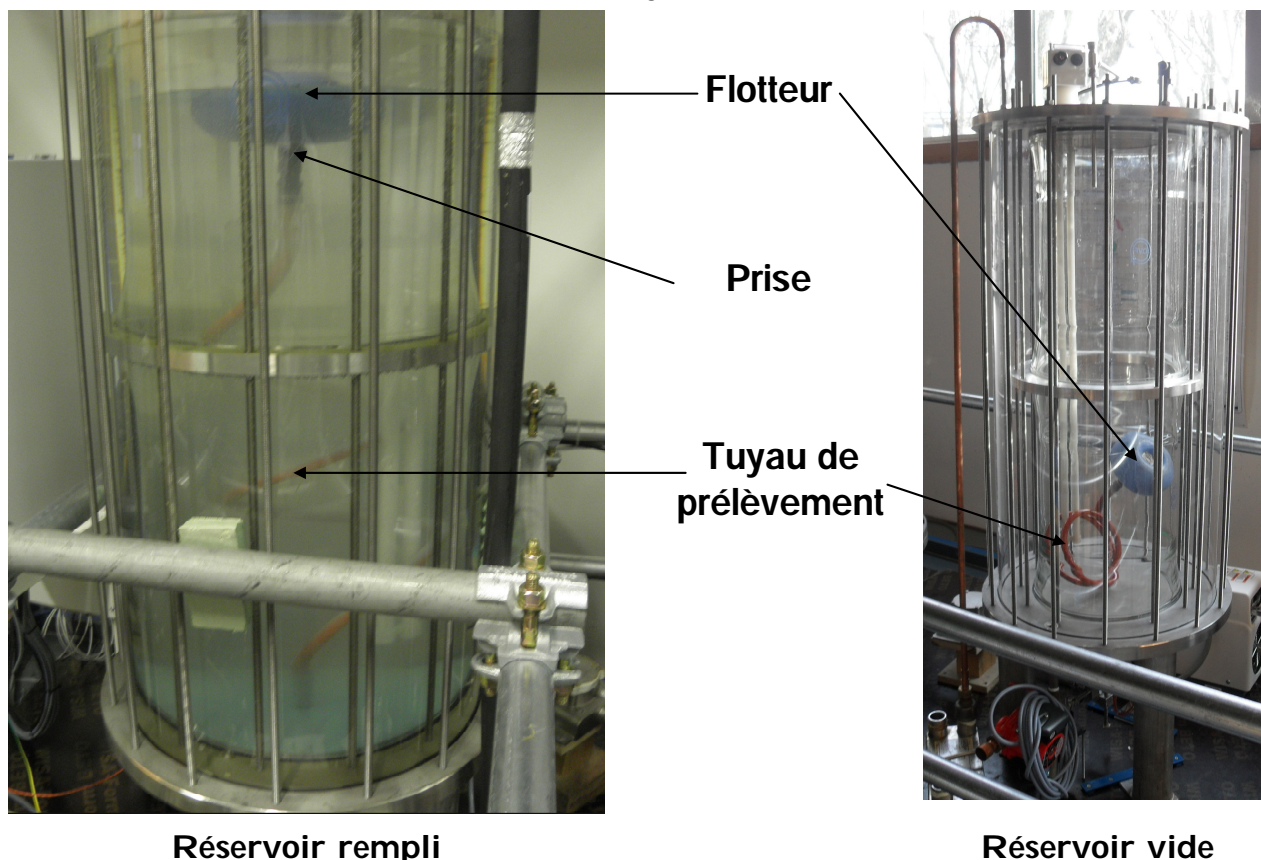


Figure 3- 5. Illustration de la méthode de prélèvement dans le réservoir de solution.

I.3 Les modules thermiques

Chaque échangeur est relié à un module thermique. Ce dernier permet de fournir la température et le débit d'eau demandés à l'entrée de l'échangeur.

I.4 Les pompes de circulation

Les pompes doivent être aussi étanches que possible (éviter l'entrée d'air) et capables de fonctionner à des niveaux de pression très bas, surtout à l'aspiration (pour éviter la cavitation). En outre, elles doivent résister à la corrosion. Le choix s'est porté sur les pompes à engrenages à entraînement magnétique qui semblent répondre à ces contraintes. L'entraînement magnétique permet en effet d'entraîner la pompe, sans liaison mécanique, au travers du corps de la pompe via un aimant mis en rotation par un moteur électrique : l'étanchéité obtenue est donc bonne. Dans la famille des pompes volumétriques, celles qui permettent d'avoir des pressions d'aspiration avec des faibles débits réguliers (non pulsatoires) et admettant des liquides visqueux sont des pompes à engrenage. Elles autorisent en outre le choix aisé de matériaux résistants à la corrosion et nous avons retenu des pompes en inox 316 avec des engrenages en PEEK (polyétheréthercétone). Cependant, les particules solides sont préjudiciables aux engrenages.

I.5 L'instrumentation

Pour mesurer les différentes valeurs nécessaires à l'évaluation des performances du prototype, les éléments de mesure suivants ont été mis en place (Tableau 3- 3).

I.5.1 Mesure de niveau

Les niveaux d'eau et de solution sont mesurés dans les deux réservoirs et dans les assiettes en dessous des échangeurs pour pouvoir faire les bilans massiques (Figure 3- 1). De nombreuses technologies de mesure de niveau ne sont pas compatibles avec cette utilisation (précision trop faible, zone morte trop grande, plages de température de fonctionnement, interférence d'ondes, risque de blocage d'élément glissant si du cristal se forme, etc.). Le choix s'est finalement porté sur des transmetteurs de niveau pour liquides proposés par Kobold qui fonctionnent sur le principe capacitif (Figure 3- 6).

Les deux électrodes de mesure forment les deux parties d'un condensateur, le liquide servant de diélectrique. La capacité dépend alors du niveau du liquide. Elle est basse lorsque les électrodes ne sont pas recouvertes (réservoir vide), et augmente lorsque le niveau monte. Cette variation est détectée par l'électronique qui va générer un signal de sortie analogique 4-20mA.

Aux mesures de niveau dans les assiettes sont associées des niveaux maximum et minimum pour contrôler automatiquement le démarrage et l'arrêt des pompes W_2 et W_3 , afin d'éviter d'une part le débordement du fluide des assiettes, et d'autre part, que les pompes n'aspirent de la vapeur.

Tableau 3- 3. Grandeurs mesurées, instruments de mesure et caractéristiques des pompes et circulateurs.

Grandeur	Repère (Figure 3- 1)	Unité	Instrument de mesure	
			Références	Principales caractéristiques
Températures à l'entrée et à la sortie des deux réservoirs et des échangeurs de chaleur (internes)	T01-06 T11-12 T17-18	°C	Sonde à résistance platine Pt100 TC Direct	Plage : -50°C à + 200°C Précision : $\Delta T = 0.3 \pm 0.005\theta$ θ = valeur absolue de la température mesurée
Températures à l'entrée et à la sortie des échangeurs de chaleur (externes)	T07-16	°C	Sonde de température à platine étalonnée CEA-INES	Précision : $\Delta T = 0.2$ °C
Pressions des phases vapeur	P1-3	Pa	Transmetteurs de pression absolue de type SEN-3232 02 12 01 05 21 Échelle : 0-25000 Pa absolu	Précision : $\Delta p = 0.25$ mbar
Niveau de liquide dans les réservoirs	L1-4	mm	Mesure de niveau capacitif NMC S1 9G9 03 Kobold L1 L2 – L3 L4	Précision : $\Delta l = 2$ mm 980 mm 791 mm 733 mm
Débits et masses volumiques de solution avec sonde de température	D1-2	kg· s ⁻¹	Débitmètre massique RCCS31-A41G9SH/K4 Yokogawa	Précision : $\Delta m/m = 0.05\%$ du débit mesuré Précision : $\Delta x/x = 1\%$ de la concentration calculée ^a Précision : $\Delta T = 0.2$ °C
Débits d'eau (absorbat)	V3-4	l· s ⁻¹	Débitmètres à turbine PEL-L005 S10 K Kobold	Précision : $\Delta v = 1$ l· h ⁻¹ de 10 à 100% de l'échelle de mesure
Débits sortant des modules	D3-6	kg· s ⁻¹	Débitmètre massique Micro Motion F050S	Précision : 0.1% de la valeur mesurée
Pompes de circulation interne	W1-4		Pompe électromagnétique Diener Precision Pumps PD-0006	Pompe à vitesse réglable 6 bars à 60 l· h ⁻¹ 1 bar à 90 l· h ⁻¹
Pompes de circulation externe	W5-9		<i>Pompes SALMSON</i> W05 : NYL 33 – 25 P W06 : NYL 33 – 25 P W09 : NYL 53 – 15 P W08 : Siriux 32 – 90 <i>Pompe GRUNDFOS</i> W07 : UPS 25 – 80 180	28 – 48 W 28 – 48 W 43 – 84 W 16 – 310 W 130 – 190 W

^a Le calcul d'incertitude sur la détermination de la concentration est exposé à l'Annexe I.1.

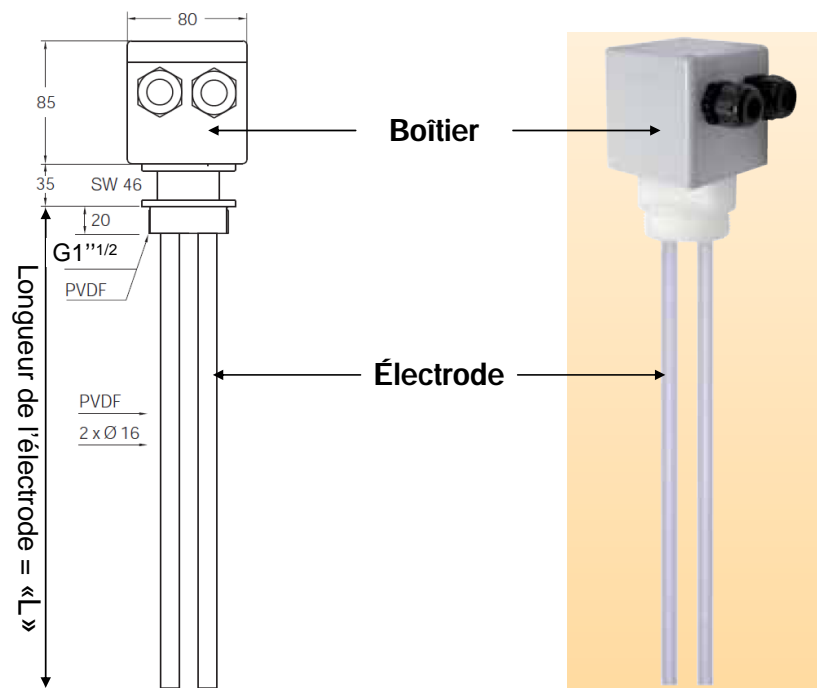


Figure 3- 6. Modèle de mesure de niveau capacitif utilisé.

I.5.2 Débitmètre massique à effet Coriolis

Diverses techniques de mesure indirecte de la concentration de la solution ont été envisagées, notamment la mesure par conductivité électrique et le titrage au nitrate d'argent. La conductivité présente un manque de reproductibilité de la mesure, vraisemblablement dû à une polarisation importante de l'électrode en milieu très concentré [8]. On notera de plus que la courbe de conductivité de la solution de LiBr à une température donnée est surjective (courbe en cloche) avec un maximum atteint pour une concentration d'environ 40 m%. Pour avoir une sensibilité suffisante, le domaine de travail doit donc être situé au-delà d'une concentration d'environ 50 m% (ou en dessous de 30 m%). La mesure par titrage est très précise (0,5% d'erreur sur la valeur mesurée), notamment grâce à l'ajout d'alcool polyvinylique qui empêche l'agglomération du bromure d'argent et rend beaucoup plus nette la détection du point d'équivalence. Mais cette mesure est impossible à mettre en œuvre en ligne. La mesure de la masse volumique a donc été retenue : la concentration sera calculée à partir de cette mesure grâce à une relation liant masse volumique, température et concentration [9]. La précision de la corrélation utilisée est estimée à 1%. La masse volumique de la solution en fonction de la température et de la concentration en LiBr à partir de cette corrélation est représentée à la Figure 3- 7. Le débitmètre à effet Coriolis est adapté à des liquides même très visqueux et permet de mesurer aussi bien la masse volumique que le débit massique.

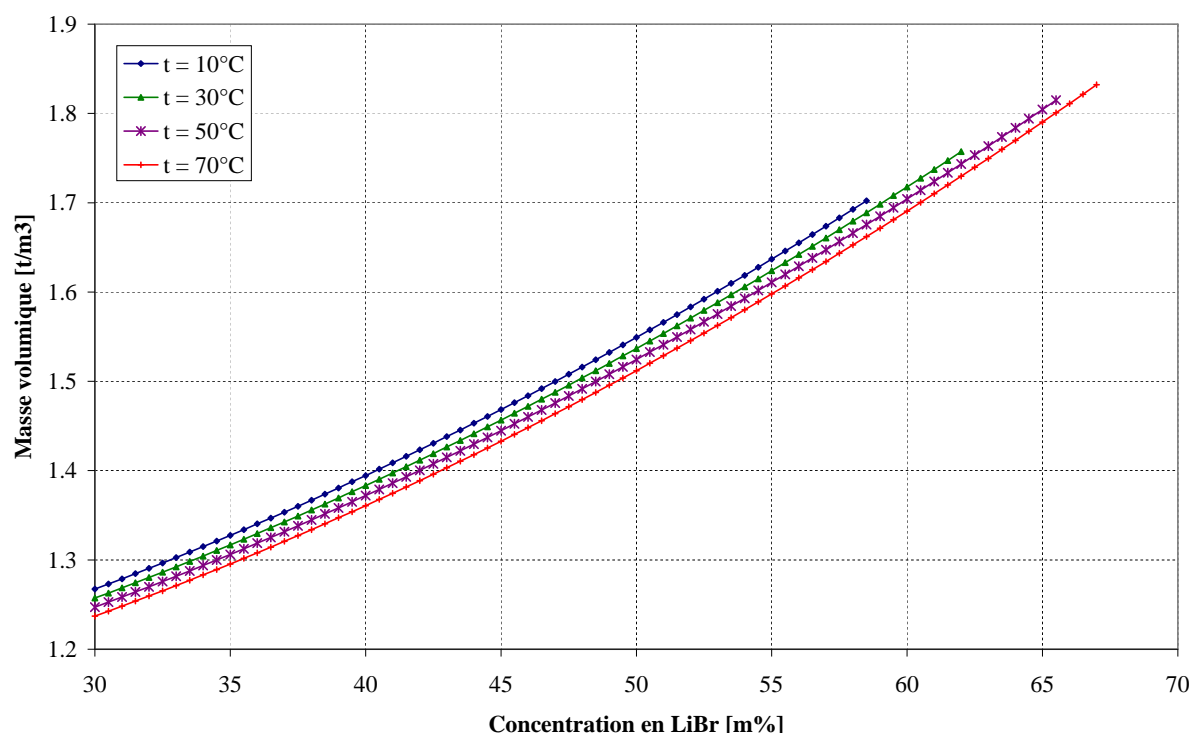


Figure 3- 7. Masse volumique de la solution de LiBr en fonction de la température et de la concentration.

I.5.3 Débitmètre volumique

Les débitmètres volumiques sont réservés à la mesure du débit volumique de l'eau (absorbat). Ce sont des débitmètres à turbine qui travaillent selon le principe de la roue de turbine. Dès que cette turbine est en mouvement, une bobine positionnée près de la roue enregistre ce mouvement et transmet des impulsions électriques proportionnelles au débit.

I.5.4 Sonde de température

Les thermomètres à résistance de platine (Pt100) sont installés aux différents points de mesure indiqués à la Figure 3- 1, perpendiculairement aux écoulements.

I.5.5 Sonde de pression

Trois transmetteurs de pression absolue sont installés dans les réservoirs et le réacteur pour les mesures de pression.

I.6 Sécurité

On utilisera pour les expérimentations des modules thermiques de l'Institut Nationale de l'Énergie Solaire (INES) bloqués à maximum 95°C pour éviter une éventuelle montée en pression du prototype. En vue de limiter des dommages qui pourraient suivre une éventuelle implosion du réservoir de solution en verre, il est entouré d'un cylindre en plexiglas transparent de 5 mm d'épaisseur. On veillera à ce que les vannes à l'aval des pompes soient toujours ouvertes avant le démarrage du système.

I.7 Montage du prototype

La Figure 3- 8 présente une photo du prototype fini avant la mise en place de l'isolation. Le prototype est construit sur un châssis afin de faciliter son déplacement, le châssis étant équipé d'un bac de rétention.

La recherche des fuites (entrées d'air dans le procédé) est faite au fur à mesure que les différents organes sont mis en place. Le principe d'étanchéité du prototype est basé sur des raccords pour vide « Ultra-Torr » (Swagelok). L'étanchéité est assurée par un joint torique sur les tubes en acier inoxydable et sa performance est préservée malgré des déconnexions répétées. Les raccords qui ne sont pas disponibles dans la gamme Ultra-Torr ont été mis en place en utilisant le polytétrafluoroéthylène (Téflon). Ils sont ensuite recouverts par un mastic d'étanchéité souple (LSM1310, DIATEX). Il en est de même pour les autres jonctions comme entre les plaques supérieure/inférieure et la calandre du réacteur, sur les jonctions réservoirs-mesures de niveau, réservoirs-mesures de pression, etc. La principale source de fuite, très difficile à éliminer, se trouve à la jonction du secondaire (où circule le caloporteur) et de la calandre du condenseur à l'intérieur du réacteur.

L'isolation a ensuite été mise en place après l'élimination des entrées d'air. Il s'agit, le long des tubes, d'un isolant flexible en élastomère (« Armaflex ») de 29 mm d'épaisseur. Le réacteur est isolé avec un film thermo-réflécteur (isolant mince multicouche : 23 couches) dont la température maximale admissible est de 90°C.

Quelques photos du montage du prototype sont proposées à l'Annexe G.

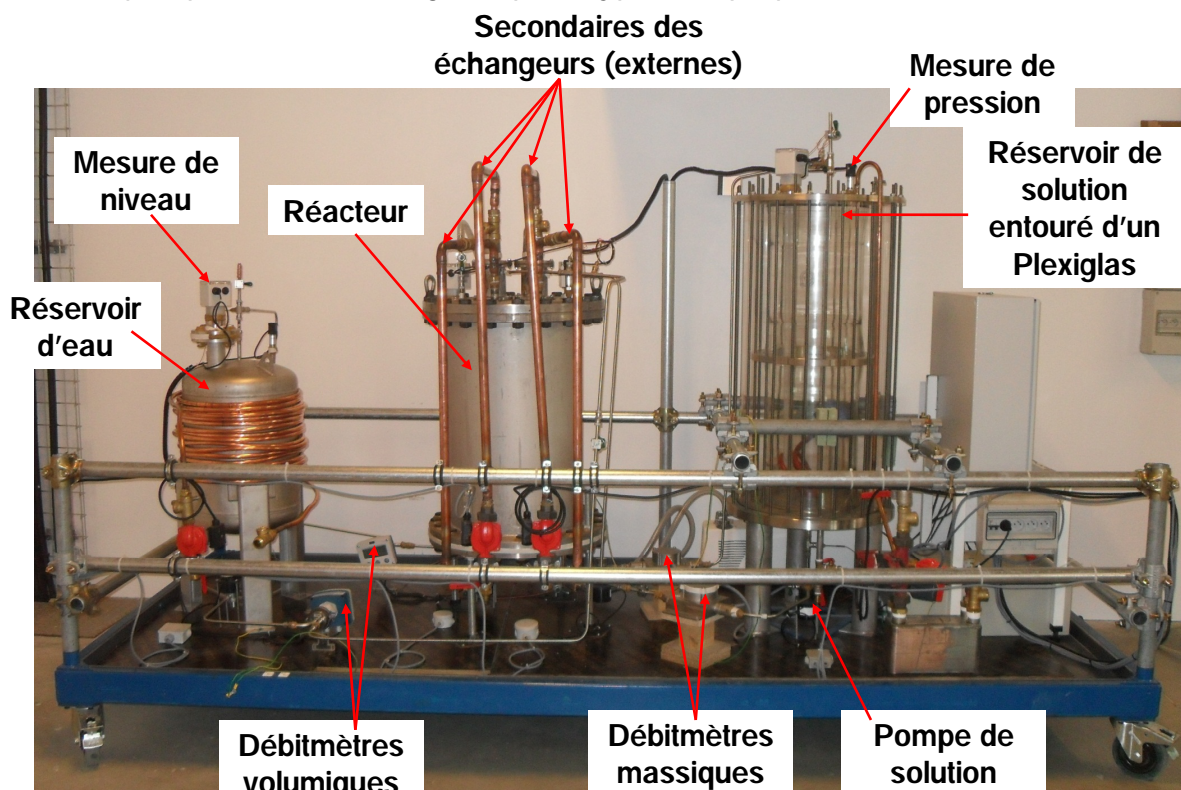


Figure 3- 8. Prototype expérimental construit avant la mise en place de l'isolation.

II. Protocole expérimental

II.1 Conception des expériences

Trois séquences distinctes de tests sont envisagées :

- ➡ Tests en régime statique sans cristallisation ;
- ➡ Test en régime dynamique ;
- ➡ Tests en régime statique avec cristallisation.

II.1.1 Tests en régime statique sans cristallisation

Il s'agit de tests au cours desquels les températures d'alimentation du générateur et du condenseur sont maintenues constantes. Comme la concentration de la solution qui alimente le générateur varie (puisque la concentration de la solution varie dans le réservoir de solution) au cours de la charge ou de la décharge, le procédé n'est pas à proprement parler en régime permanent.

La conception de ces expériences est basée sur la méthode des plans d'expériences [10, 11]. La méthode classique fait varier un facteur (= variable) en maintenant constantes les autres c'est-à-dire que chaque facteur est étudié de façon indépendante. En outre, cette méthode permet la détection et l'évaluation des interactions entre les différentes variables étudiées.

Dans le but de limiter le nombre de tests et à cause du temps d'expérimentation limité, nous avons retenu huit facteurs à deux niveaux (= valeurs données à un facteur lors d'un test) tels que présentés dans le Tableau 3- 4.

Tableau 3- 4. Valeurs des variables retenues pour les tests

Paramètre	Unité	Min	Max
Débit d'entrée du caloporteur au désorbeur/absorbeur v_g	$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	360	720
Débit d'entrée du caloporteur au condenseur/évaporateur v_c	$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	360	720
Débit d'entrée de solution au désorbeur/absorbeur v_{10}	$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	21.6	43.2
Débit d'entrée de l'eau (absorbat) à l'évaporateur v_{30}	$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	21.6	43.2
Température d'entrée du caloporteur au désorbeur T_{gi}	$^{\circ}\text{C}$	75	90
Température d'entrée du caloporteur au condenseur T_{ci}	$^{\circ}\text{C}$	10	20
Température d'entrée du caloporteur à l'absorbeur T_{gi}	$^{\circ}\text{C}$	22	30
Température d'entrée du caloporteur à l'évaporateur T_{ci}	$^{\circ}\text{C}$	5	10

Le débit de caloporteur (eau dans les circuits externes des échangeurs) choisi correspond à l'ordre de grandeur retenu et justifié au Chapitre 2 (§ II.3.1). Pour une puissance moyenne de 1 kW souhaitée, un débit de caloporteur de $360 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ conduit à un écart de température de 2.4°C entre l'entrée et la sortie de l'absorbeur. Or,

l'incertitude absolue sur la mesure de température est de 0.2°C. Dans ces conditions, on a une incertitude relative de près de 17% sur la puissance mesurée. Le débit est donc limité à 720 l· h⁻¹ pour des raisons d'incertitudes de mesures trop importantes au-delà (> 34%).

Pour le débit de solution et d'eau (absorbat), la gamme de valeurs retenue correspond à celle suggérée par les simulations dynamiques comme optimale (Chapitre 2, § II.3.1).

Les températures d'alimentation du condenseur ont été choisies comme celles pouvant être délivrées par un puits géothermique en été et en hiver (10 et 20°C). Pour le désorbeur, la valeur minimale de 75°C a été retenue parce qu'elle permet d'assurer la désorption d'une solution saturée avec une température de condensation à 25°C (5°C au-dessus de l'alimentation du condenseur). La valeur de 90°C est la limite au-delà de laquelle les risques de cristallisation dans le désorbeur apparaissent pour la gamme de température retenue au condenseur. En ce qui concerne l'absorbeur, la température de 30°C est apparue comme satisfaisante à partir des résultats de simulation dynamique. 22°C correspond à une température de retour du plancher chauffant vers l'absorbeur admissible dans les maisons individuelles dont les besoins ne dépassent pas 15 kWh· m⁻²· an⁻¹ (SFH15 [12]).

Avec cinq facteurs à deux niveaux chacun dans la phase de charge et six facteurs à deux niveaux pour la phase de décharge, le nombre minimum de tests à réaliser dans chaque cas est de huit. La table L8 de Taguchi est utilisée pour créer les plans fractionnaires correspondants, ce qui conduit au programme de tests présenté dans le Tableau 3- 5 pour les tests de charge et Tableau 3- 6 pour les tests de décharge.

En plus des tests du plan d'expérience, il est prévu un test n°17 qui est une reprise de du test n°7 mais avec une température d'alimentation du condenseur de 30°C, ce qui rapproche le procédé du cas d'utilisation d'une tour de refroidissement en été.

Pendant tous les tests, la température de l'eau circulée autour des deux réservoirs est généralement maintenue à 10°C environ.

Tableau 3- 5. Programme de tests en charge d'après la table L8 de Taguchi (2⁵⁻²).

n°	Désorbeur			Condenseur	
	T _{qi} (°C)	v _q (l· h ⁻¹)	v ₁₀ (l· h ⁻¹)	T _{ci} (°C)	v _c (l· h ⁻¹)
1	75	360	21.6	10	360
2	75	720	43.2	10	360
3	75	360	43.2	20	720
4	75	720	21.6	20	720
5	90	360	43.2	20	360
6	90	720	21.6	20	360
7	90	720	43.2	10	720
8	90	360	21.6	10	720

Tableau 3- 6. Programme de tests en décharge d'après la table L8 (2⁶⁻³).

n°	Absorbeur			Évaporateur		
	T _{gi} (°C)	v _g (l· h ⁻¹)	v ₁₀ (l· h ⁻¹)	T _{ci} (°C)	v _c (l· h ⁻¹)	v ₄₀ (l· h ⁻¹)
9	22	360	21.6	10	720	43.2
10	30	720	21.6	10	360	43.2
11	30	360	43.2	10	360	21.6
12	22	720	43.2	10	720	21.6
13	30	360	21.6	5	720	21.6
14	22	720	21.6	5	360	21.6
15	22	720	43.2	5	360	43.2
16	30	360	43.2	5	720	43.2

II.1.2 Test en dynamique

Ce test vise à se rapprocher d'une charge faite à partir d'une source solaire sur quelques heures. Une courbe pseudo-cloche de puissance, saturée à 3.5 kW pendant une demi-heure est ainsi envisagée (Figure 3- 9). La puissance fournie au désorbeur évoluera en suivant une rampe montante suivie d'un plateau puis d'une rampe descendante. Le test est conçu pour durer 4.5h et pourra être adapté en fonction des puissances observées lors des premiers tests (tests en régime statique).

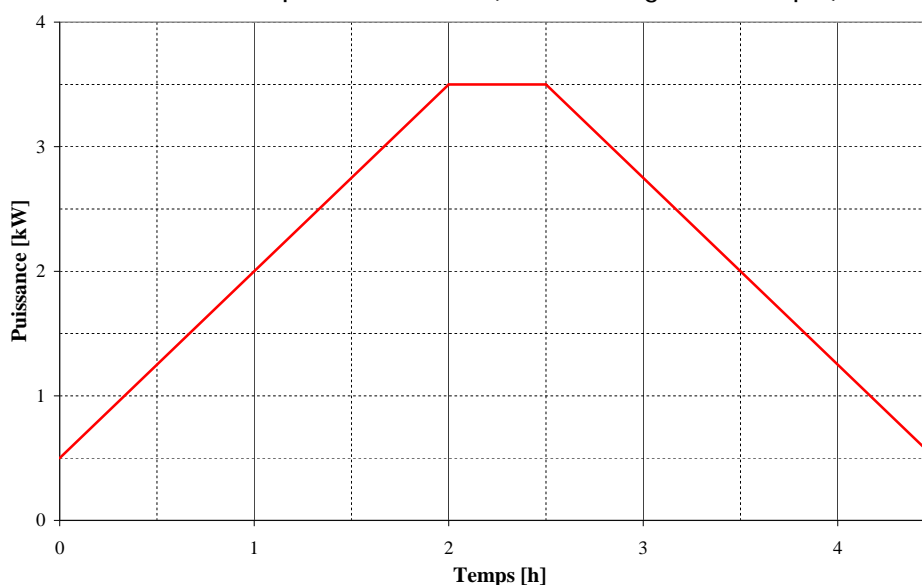


Figure 3- 9. Allure de la courbe de puissance à fournir au désorbeur pour le test en dynamique.

II.1.3 Test en régime statique avec cristallisation

Comme indiqué dans l'introduction de ce Chapitre, le prototype est prévu pour un stockage de 8 kWh d'énergie délivrée à une température moyenne de 30°C avec un ratio maximal de cristallisation $r = 33\%$. Un des tests en charge qui sera jugé des plus intéressants sera retenu pour un test jusqu'à la cristallisation. Il sera suivi d'un test de restitution des 8 kWh en absorption.

II.2 Chargement du procédé

Le LiBr utilisé est commercialisé sous forme anhydre, conditionné dans un fût de 50 kg (masse nette) et fourni par ACROS ORGANICS, d'une pureté de 99% (Voir Annexe H). Un test a été effectué pour contrôler la teneur en eau du sel. Un échantillon du LiBr anhydre acheté a été soumis à la méthode de Karl Fischer (méthode chimique de mesure de teneur en eau adaptée à la détection de traces d'eau). Le test indique que le produit vendu est relativement sec, avec 3318 ppm de teneur en eau.

La préparation de la solution de LiBr a été faite progressivement sur plusieurs jours pour éviter une montée brutale de la température puisque la dissolution du LiBr dans l'eau est fortement exothermique. Dans un récipient recouvert dont la masse est connue, il a été versé une trentaine de litres d'eau courante. Nous avons introduit peu à peu le LiBr anhydre dans cette eau. Lorsque toute la quantité nécessaire de LiBr a été introduite (46 kg), l'ensemble a été pesé et la quantité d'eau nécessaire pour atteindre la concentration initiale (52 m%) a été complétée. Les quantités effectivement introduites dans le procédé sont présentées dans le Tableau 3-7.

Tableau 3- 7. Quantités de matières introduites dans les deux réservoirs de stockage.

Masse de sel brute introduite dans le réservoir de solution	kg	46.5
Masse de LiBr pur correspondante en tenant compte des impuretés	kg	46
Masse d'eau introduite dans le réservoir de solution	kg	42.5
Concentration initiale de la solution	m%	52
Masse d'eau introduite dans le réservoir d'eau	kg	24

Nous avons introduit 24 l d'eau dans le réservoir d'eau. Le premier objectif de cet ajout est d'assurer une charge minimale à l'aspiration de la pompe W_4 installée sous du réservoir d'eau. En outre, la forme de la partie inférieure du réservoir d'eau n'est pas régulière et la mesure de niveau ne peut pas toucher le fond du réservoir. Par ailleurs, la partie du réservoir située au-dessus du niveau 24 l est cylindrique et conduit à une relation linéaire entre le niveau d'eau et la variation de volume associée. Les bilans de masse dans la suite sont faits en considérant ce niveau la référence.

Le chargement du procédé a été effectué le 3 août 2011.

II.3 Conduite des tests : présentation générale

D'un point de vue hydraulique, une vérification expérimentale initiale (procédé à l'atmosphère) a montré que les échangeurs ne fonctionnent pas tels que espéré. Elle a consisté à faire circuler de l'eau dans l'évaporateur/condenseur. Les orifices prévus pour la distribution du liquide (Figure 3- 3) vers chaque tube se révèlent insuffisants pour laisser passer le débit souhaité, bien qu'ils soient dimensionnés pour un débit sept fois plus élevé [13]. L'échangeur est donc bien alimenté gravitairement mais par

le dessus des distributeurs (débordement) ce qui peut conduire à une très mauvaise distribution du liquide [4, 14-16] et donc à de mauvaises performances thermiques des échangeurs. Ce phénomène est sans doute le même dans le désorbeur/absorbeur, la solution étant beaucoup plus visqueuse que l'eau et les échangeurs identiques.

Des tests préliminaires ont commencé le 5 août 2011. Un certain nombre de problèmes liés à l'installation électrique et à l'automatisme ont été peu à peu mis en évidence et en partie réglés. Cependant, le peu de fiabilité des mesures de niveaux L1 et L2 (celles en contact avec de la solution) ont fait abandonner le fonctionnement automatique des pompes initialement prévu. Le fonctionnement de ces deux mesures de niveau s'est révélé en effet « aléatoire » lorsque de la solution a été introduite dans le procédé et le vide réalisé. La gestion des pompes a donc été faite en « mode manuel ».

Les Pt100 fournis par TC direct (T1 à T8) étaient tous cohérents avant la mise en fonctionnement du procédé (transmettaient 20°C environ, c'est la température de la cellule de test). Après les premiers tests en charge (n°1 et n°2), ils transmettent des valeurs incorrectes. En effet, les débitmètres massiques F1 et F2 sont dotés de sondes de températures précises à 0.2°C. Les valeurs qu'ils indiquent sont hors de l'intervalle des températures indiquées par les deux Pt100 qui les entourent. Nous avons donc installé quatre nouvelles sondes de températures étalonnées du CEA-INES aux entrées et sorties des deux échangeurs (PT201, PT202, PT377, PT378 ; Figure 3- 10 ; voir Annexe I.4 pour les détails).

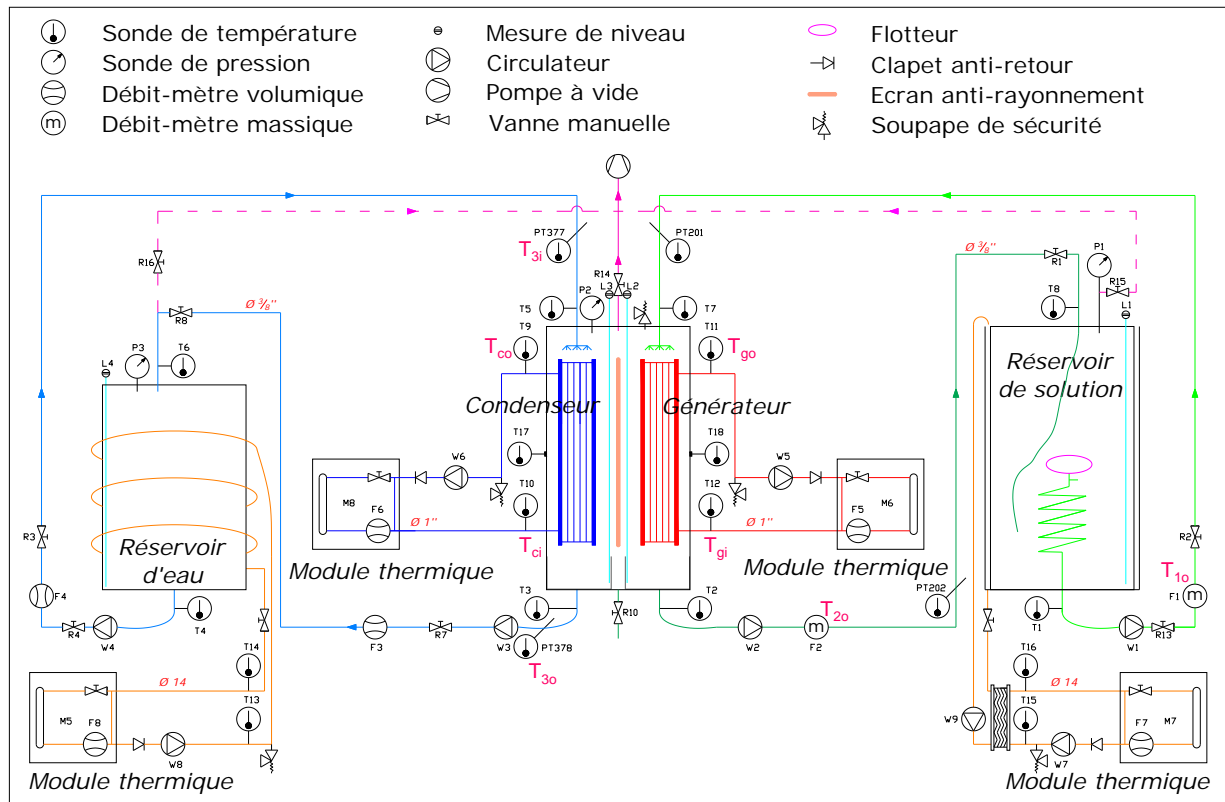


Figure 3- 10. Prototype modifié : emplacement des quatre nouvelles sondes de températures.

Les premiers tests de charge et de décharge ont suggéré également que la solution ne se mélange pas dans le réservoir de solution pendant le fonctionnement du procédé : tout se passe comme si la solution sortant du désorbeur et arrivant dans le réservoir de solution reste en surface puis est pompée pour être renvoyée au désorbeur. Le prototype a donc été modifié pour circuler la solution sortant du générateur vers le fond du réservoir de solution (Figure 3- 10 ; détails : Figure 3- 11).

Ainsi, un tube de flexible légèrement rigidifié par un fil de fer prolonge le tube qui ramène la solution dans le réservoir de solution. La sortie du tube est à 20 cm environ du fond du réservoir de solution à comparer à la surface du liquide qui fluctue entre 65 et 75 cm environ du fond, en fonction du niveau de charge. La prise du flotteur est quant à elle à 5 cm environ en-dessous de la surface de la solution.

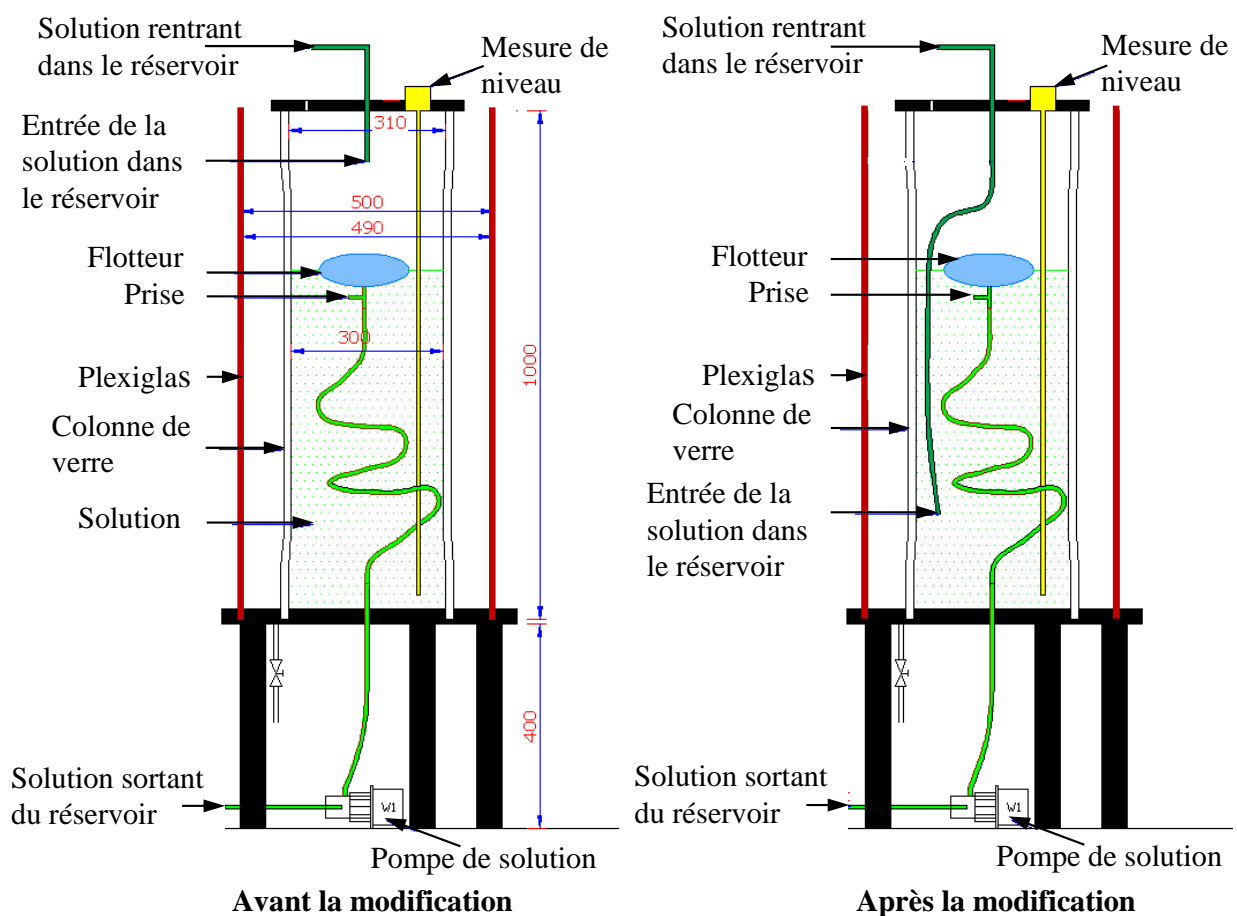


Figure 3- 11. Modification de l'alimentation du réservoir de solution.

Les températures d'entrée du caloporteur à l'évaporateur en période de décharge ont également été modifiées. En effet, la température de l'eau à évaporer est toujours supérieure à 12.5°C (nous n'avons pas réussi à refroidir le réservoir d'eau plus bas en température). Or, la température de la source de chaleur basse température doit être supérieure à celle de l'eau à évaporer. Au lieu de 5 et 10°C initialement prévus, nous avons retenu finalement 20 et 15°C (Tableau 3- 8).

Cependant, même pendant les tests avec une température d'évaporation à 20°C, la puissance échangée pendant les premiers tests de charge est faible pour des

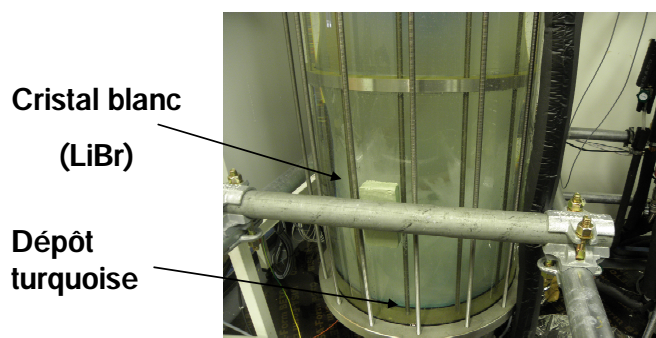
températures de caloporteur entrant dans l'absorbeur de 30°C. Dans le but d'avoir des tests permettant de valider la modélisation en période d'absorption avec une puissance de charge exploitable (au sens des incertitudes expérimentales), la température d'entrée de l'eau dans l'absorbeur a été ramenée à 26°C au lieu de 30°C pour le niveau maximum du paramètre T_{gi} .

Tableau 3- 8. Programme de tests en décharge modifié.

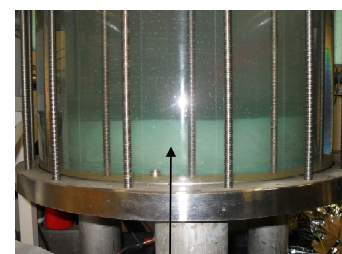
n°	Absorbeur			Évaporateur		
	T_{gi} (°C)	v_g (l· h ⁻¹)	v_{10} (l· h ⁻¹)	T_{ci} (°C)	v_c (l· h ⁻¹)	v_{40} (l· h ⁻¹)
9	22	360	21.6	15	720	43.2
10	26	720	21.6	15	360	43.2
11	26	360	43.2	15	360	21.6
12	22	720	43.2	15	720	21.6
13	26	360	21.6	20	720	21.6
14	22	720	21.6	20	360	21.6
15	22	360	43.2	20	360	43.2
16	26	720	43.2	20	720	43.2

Il faut aussi noter que pendant et après chaque désorption, il y a de la condensation sur les parois internes de la calandre du réacteur. Il faut alors récupérer le condensat par l'orifice prévu en bas du réacteur. Cette eau est envoyée dans le réservoir de solution plutôt que dans celle de l'eau afin d'éviter d'envoyer dans cette dernière du LiBr, au cas où il y aurait du débordement de solution qui se serait mélangée au condensat. En effet, il y a parfois du débordement de la solution de l'assiette sous le générateur. C'est pourquoi la masse et le volume de la récupération sont mesurés pour savoir s'il y a eu un débordement significatif. Pour les tests en décharge, il n'y a généralement rien à récupérer.

Après la première charge complète (solution à saturation à 58 m% environ), on a observé une cristallisation d'une partie de la solution dans le réservoir de solution (Figure 3- 12a). Il restera toujours une phase solide pendant tous les tests suivants (Figure 3- 12b), y compris plusieurs jours après la fin des tests même lorsque la solution dans le réservoir de solution est ramenée à sa concentration initiale (52 m%).



(a) Cristallisation du LiBr le 04/09/2011



(b) Dépôt cristallin turquoise pendant tous les tests suivants

Figure 3- 12. Cristallisation du LiBr et présence de dépôt cristallin pendant la phase des tests.

Les différentes modifications et les tests supplémentaires/complémentaires ont été consommateurs en temps. Aussi, la durée de chaque test a-t-elle été réduite (1h à 5h par test). En conséquence, chaque test ne fait pas un demi-cycle comme initialement envisagé : plusieurs tests de charge sont utilisés pour réaliser une charge complète (passer de 52 m% à 58 m% de concentration dans le réservoir de solution). Il en est de même pour les tests de décharge. Ainsi, les tests ne sont pas tous réalisés avec les mêmes conditions initiales et finales. L'évaluation des influences réelles et des interactions avec la méthode des plans d'expériences est donc légèrement biaisée. Cette démarche pourra être menée avec les résultats de simulation issus du modèle validé.

III. Résultats expérimentaux

III.1 Résultats durant les tests de charge

Dans cette partie, nous présentons d'abord les résultats d'un test en régime statique puis le test en régime dynamique. Enfin, les résultats de l'ensemble des autres tests sont présentés dans un tableau suivi d'une discussion. Ces derniers résultats sont restitués plus en détail à l'Annexe I.7, de même qu'une illustration de la façon dont sont évalués les résultats expérimentaux.

III.1.1 Résultats d'un test en régime statique : test n°6

Ce test de charge, d'une durée de 2h est effectué le 16 septembre 2011. La température T_{gi} du caloporteur à l'entrée du désorbeur est maintenue à $88.9 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Le condenseur est refroidi avec un caloporteur à $20.1^\circ\text{C} \pm 0.4^\circ\text{C}$.

La Figure 3- 13 présente l'évolution des débits de solution pendant le test.

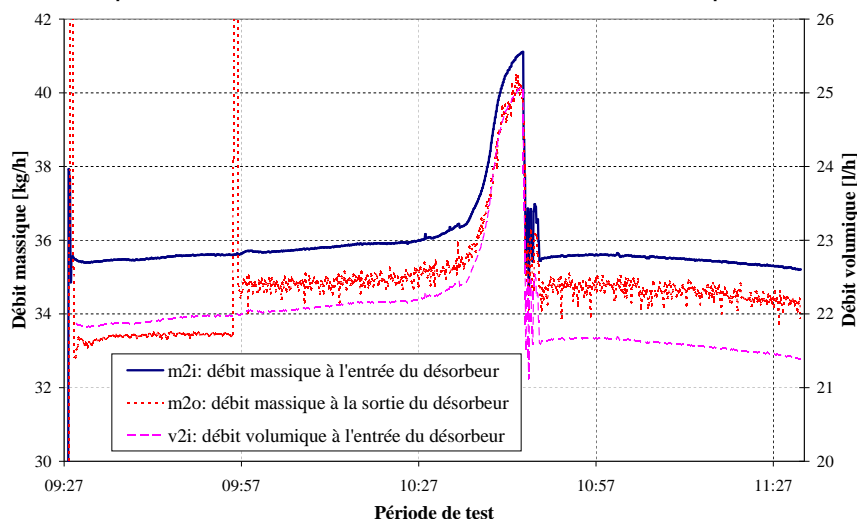


Figure 3- 13. Débits de solution pendant le test de charge n°6 (16/09/2011).

Durant la première demi-heure de test, nous avons favorisé l'accumulation dans l'assiette sous le désorbeur pour éviter de pomper la vapeur avec la solution, ce qui arrive pendant certains tests. Le débit de la pompe vidant l'assiette sous le désorbeur est maintenue à $2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ environ, en-dessous du débit de solution entrant (Figure 3- 13 : de 9h27 à 9h55). Connaissant le volume de l'assiette (1.6 litre) et la masse volumique moyenne de la solution, on peut savoir quand vider pour éviter les débordements. Après le vidage à 9h55, nous avons réduit l'écart entre les deux débits pour limiter l'accumulation.

On remarque que le débit de la solution augmente légèrement pendant le test avant d'atteindre rapidement un maximum à 10h44. Nous avons alors diminué le débit de solution d'alimentation du désorbeur pour le ramener au débit prévu pour le test. Cette montée du débit, qui n'est pas liée à notre intervention, sera expliquée dans l'analyse du comportement thermique du procédé (section suivante).

III.1.1.1 Transfert de matière

L'analyse de l'évolution des concentrations (Figure 3- 14) montre que l'écart entre la concentration de la solution à l'entrée et à la sortie du désorbeur est presque constant (1 m% environ) pendant toute la durée du test. La concentration de la solution à l'entrée du désorbeur n'influe donc pas significativement sur cet écart.

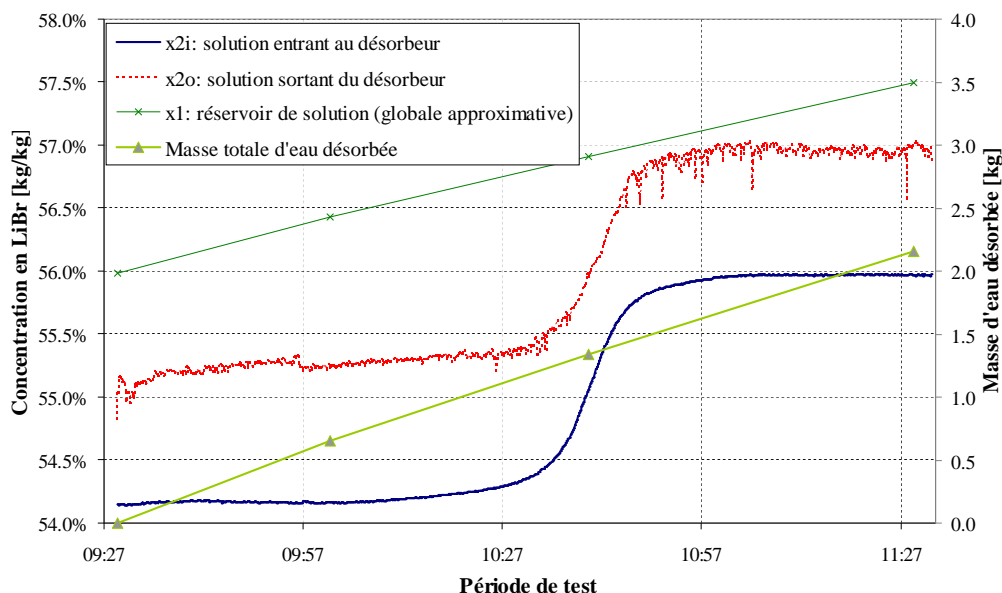


Figure 3- 14. Évolution des différentes concentrations pendant le test de charge n°6.

La concentration de la solution à la sortie du réservoir de solution est presque constante pendant la première heure. On observe une rapide augmentation de la concentration à partir de 10h30 avant un point d'inflexion à 10h40 environ (Figure 3- 14). On atteint alors un plateau jusqu'à la fin du test.

Cette observation suggère que le comportement du réservoir est plus proche d'un réacteur à écoulement piston plutôt que d'un réacteur parfaitement agité. Cela signifie que la dispersion massique du bas vers le haut du réservoir de solution est lente. Ainsi, dans la première heure, le volume de solution entre la prise de solution et l'entrée de solution dans le réservoir est pompé. Ensuite, la solution refoulée dans le réservoir depuis le début du test arrive à la prise pour être pompée. La période comprise entre 10h30 et 11h constitue la transition c'est-à-dire qu'on n'a pas rigoureusement un écoulement piston mais un échange massique entre les couches adjacentes. Ce phénomène a pu être renforcé par l'important apport de solution concentrée à 9h55 lors du vidage de l'assiette sous le désorbeur.

La variation de la concentration entre l'entrée et la sortie du désorbeur (1 m%) est très faible comparée à celle attendue et à celle observée ordinairement dans les machines à absorption qui est de l'ordre de 5 m% [17, 18]. En conséquence, le débit de vapeur libérée rapporté au débit de circulation de la solution est faible. Le maintien d'un écart constant de concentration entre la solution entrant et sortant du réacteur signifie que la vitesse de désorption de l'eau varie peu pendant le test, le débit entrant dans le désorbeur étant relativement constant. En d'autres termes, la

quantité d'eau désorbée par unité de temps est la même. C'est ce que traduit d'ailleurs la pente quasiment constante ($1 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$) de la masse d'eau effectivement désorbée représentée à la Figure 3- 14.

La concentration globale de la solution dans le réservoir de solution est aussi représentée à la Figure 3- 14. L'évolution représentée est approximative car cette concentration est calculée à partir du niveau d'eau dans le réservoir d'eau à chaque renvoi de l'eau condensée dans ce réservoir. Elle est différente de la concentration de la solution sortant du réservoir. Il y a donc une stratification de concentration dans le réservoir de solution, au moins pendant la charge.

III.1.1.2 Transferts de chaleur

Les températures et les puissances observées durant le test sont présentées à la Figure 3- 15. On constate une montée de la température de la solution sortant du réservoir de solution T_{2i} (plus de $4^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$) malgré le refroidissement du réservoir. Cette température augmente à cause de l'apport de chaleur sensible par la solution provenant du réacteur.

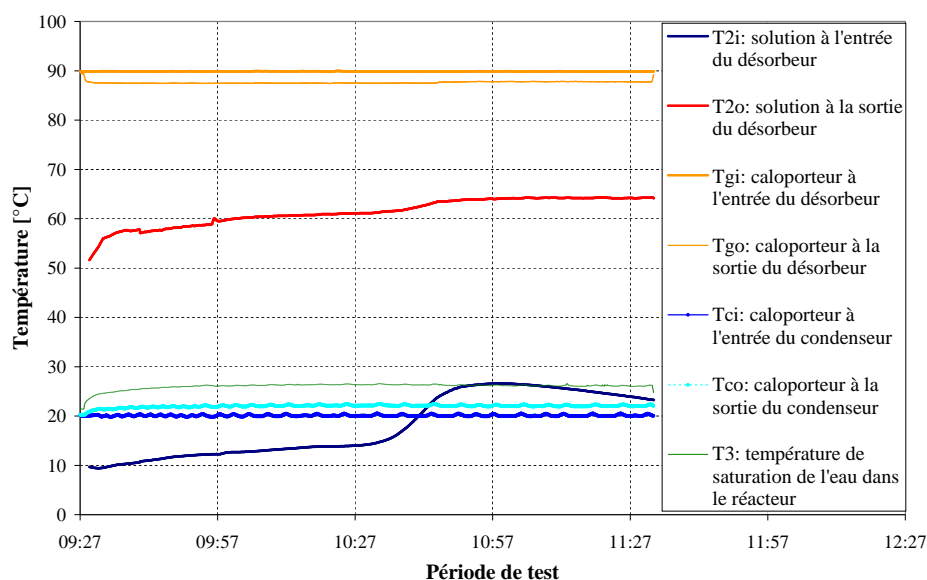


Figure 3- 15. Températures observées durant la charge n°6.

Cette augmentation de la température de la solution du réservoir a pour effet une montée progressive du débit de la pompe de solution W_1 car la viscosité de la solution diminue avec la montée de la température (Figure 3- 16). L'augmentation du débit s'accélère entre 10h30 et 10h45, lorsque la température monte rapidement (le débit passe de $22 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ à $25 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$, Figure 3- 13). Si nous n'avions pas réduit la vitesse de la pompe, le débit aurait continué à monter puisque la viscosité de la solution diminue jusqu'à 11h environ.

Les températures relevées aux bornes des échangeurs de chaleur (Figure 3- 15) sont utilisées pour calculer la puissance échangée. On a ainsi :

$$Q_2 = m_g \cdot (T_{gi} - T_{go}) \quad \text{Désorbeur} \quad (57)$$

$$Q_3 = m_c \cdot (T_{ci} - T_{co}) \quad \text{Condenseur} \quad (58)$$

La puissance Q_2 est ainsi positive quand la solution reçoit de la chaleur tandis que Q_3 est négative pendant la condensation (Figure 3- 17).

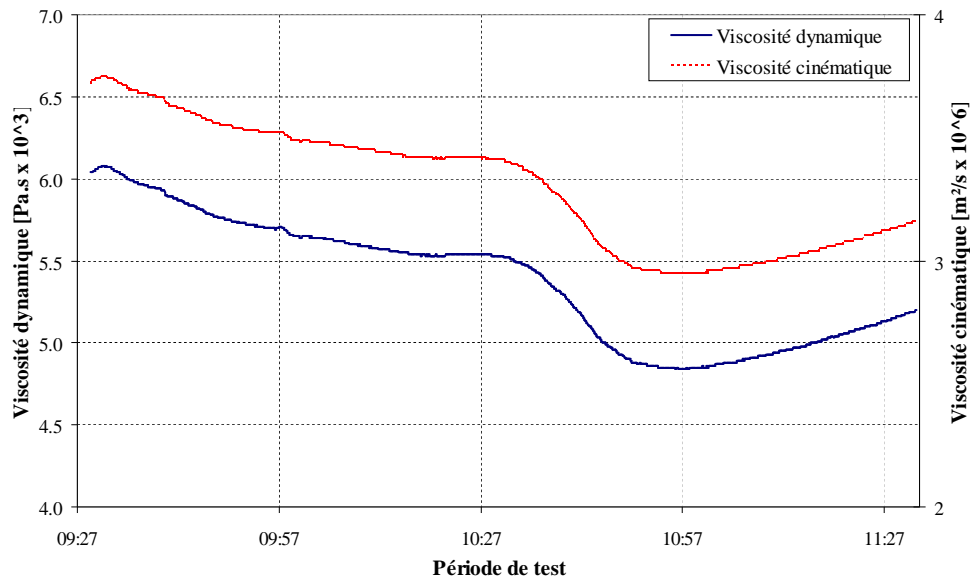


Figure 3- 16. Évolution de la viscosité de la solution sortant du réservoir pendant le test de charge n°6.

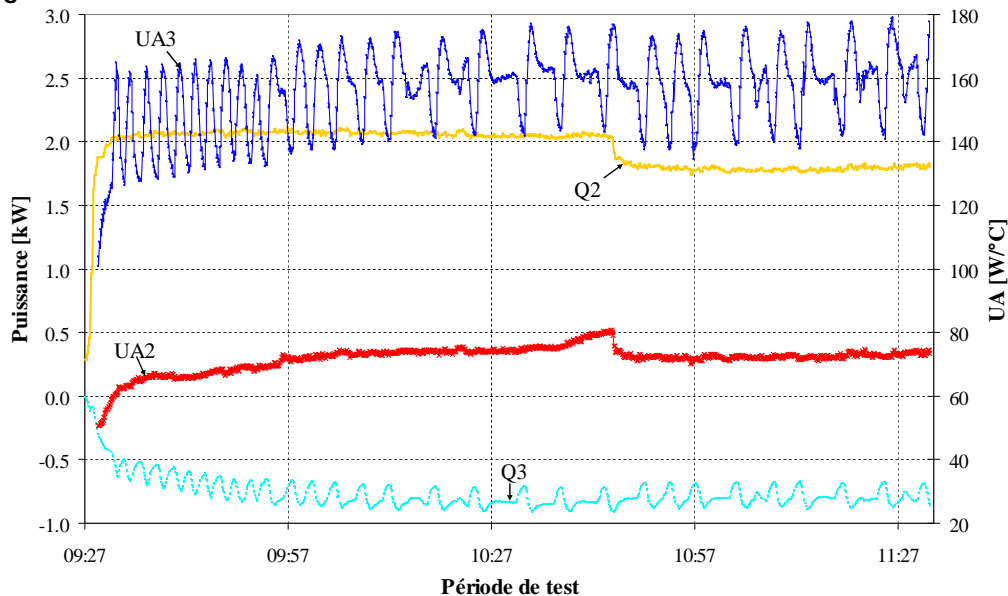


Figure 3- 17. Puissances échangées et coefficients de transfert thermique globaux (test de charge n°6).

La puissance de condensation est pratiquement constante pendant tout le test, fluctuant autour de 0.8 kW. Les fluctuations sont liées à des fluctuations de la température délivrée par le module (thermostat, $20.1^{\circ}\text{C} \pm 0.4^{\circ}\text{C}$). Cela confirme le fait que la quantité d'eau désorbée est la même à tout instant pendant le test.

La puissance échangée au désorbateur reste également constante (2.1 kW) jusqu'au moment de l'intervention sur le débit de solution (10h44, Figure 3- 17). La légère

réduction du débit (2%) engendre une réduction de la puissance échangée Q_2 de près de 10% car le coefficient de transfert thermique global du désorbeur diminue aussi.

Le coefficient de transfert thermique global des échangeurs est aussi représenté à la Figure 3- 17. Pour le désorbeur, il est déduit de l'expression de la puissance échangée adoptée au Chapitre 2 (eq. (15)), que nous rappelons ici :

$$Q_2 = (UA)_2 \cdot \frac{T_{gi} - T_{go}}{\ln\left(\frac{T_{gi} - T_2}{T_{go} - T_2}\right)} = m_g \cdot C_{pw} \cdot (T_{gi} - T_{go}) \quad (15)$$

La température de désorption T_2 utilisée est la température de la solution T_{20} , mesurée à la sortie du désorbeur. Le calcul est similaire pour le coefficient de transfert thermique global du condenseur UA_3 . Dans ce cas, la température T_3 de l'eau condensée utilisée correspond à la température de saturation de l'eau à la pression P2 mesurée dans le réacteur.

UA_3 est relativement constant mais faible par rapport à la caractéristique théorique attendue de l'échangeur à savoir $400 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Pour le désorbeur, bien que le coefficient UA_2 augmente légèrement avec le débit, il demeure très faible par rapport aux attentes ($400 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$).

III.1.1.3 Conditions de pression et facteur d'équilibre

L'évolution de la pression dans les différentes unités du procédé est représentée à la Figure 3- 18.

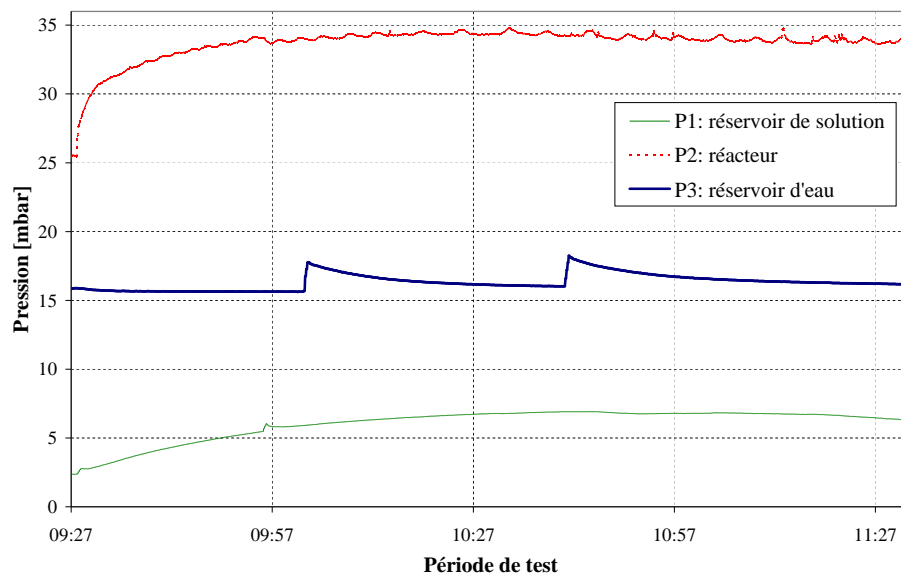


Figure 3- 18. Pressions mesurées dans les différentes unités du procédé pendant le test de charge n°6.

La pression dans le réservoir de solution est de 2.5 mbar au début du test. Cette valeur est supérieure de 1 mbar à la pression d'équilibre théorique de la solution, à la température et la concentration globale de la solution en début de test. Nous avons cependant choisi de ne pas pousser davantage le vide dans la colonne de verre par crainte d'une implosion. La pression augmente légèrement puisque la température de

la solution augmente dans le réservoir. Elle commence à diminuer vers 11 h lorsque la température dans le réservoir diminue.

La pression dans le réservoir d'eau est de l'ordre de 15 mbar au début du test ce qui suppose que la température de l'eau dans le réservoir est de 13°C. C'est en général la température de l'eau dans le réservoir lorsqu'il est refroidi pendant la nuit. Les sauts de pression qu'on peut noter ont lieu au moment des vidages de l'assiette sous le condenseur, lorsque l'eau du condenseur (température généralement supérieure à 24°C), arrive dans le réservoir.

Dans le réacteur, la pression initiale est de 25 mbar. Dès le début du test, cette pression augmente pour se limiter à 34 mbar environ à la faveur de la désorption. La pression d'équilibre, atteinte une demi-heure après le début du test reste pratiquement constante pendant tout le test. En considérant les températures mesurées sur la paroi du tube pendant les vidages de l'assiette (PT378), on constate un écart de 2°C environ entre la température de saturation d'une vapeur à 34 mbar et la température PT378. Cet écart est tout à fait satisfaisant, sachant que la durée de chaque vidage est moins d'une minute et qu'il faut prendre en compte l'inertie thermique du tube. Ce dernier se refroidit après chaque vidage de 3°C environ.

Avec la pression régnant dans le réacteur, on peut calculer le facteur d'équilibre défini au Chapitre 2 (cf. éq. (21)) et dont nous rappelons l'expression (éq. (59)) :

$$\alpha = \frac{x_{2i} - x_{2o}}{x_{2i} - x_{2oeq}} \quad (59)$$

x_{2oeq} est la concentration d'équilibre thermodynamique de la solution à la température T_{20} et pression P2 du désorbeur.

L'évolution du facteur d'équilibre pendant le test n°6 est représentée à la Figure 3- 19.

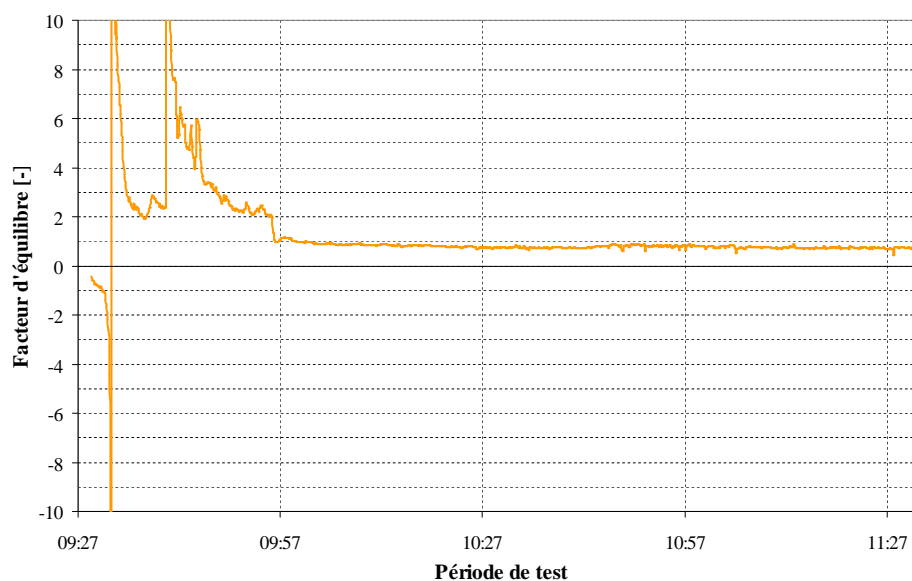


Figure 3- 19. Évolution du facteur d'équilibre pendant le test de charge n°6.

Jusqu'à 10h, l'évolution de la pression dans le réacteur est transitoire et subit une variation importante (Figure 3- 18). La solution n'est donc pas en équilibre et le facteur d'équilibre varie énormément (Figure 3- 19). Lorsque le régime pseudo-permanent est atteint, le facteur d'équilibre se stabilise autour d'une valeur moyenne de 0.77 environ. Il est difficile de comparer cette performance à des valeurs de références car nous n'avons pas pu identifier dans la littérature, une étude portant sur le facteur d'équilibre pendant une désorption.

III.1.1.4 Bilans thermiques

Dans cette section, nous nous proposons de faire le bilan thermique au niveau du réacteur. Pour ce faire, nous évaluons dans un premier temps l'énergie reçue par la solution dans le processus de désorption.

L'expression générale pour calculer la chaleur reçue par la solution est :

$$q_2 = m_{2o} \cdot h_{2o} + m_{vap} \cdot h_{vap} - m_{2i} \cdot h_{2i} \quad (60)$$

Il s'agit de la somme de la chaleur nécessaire à la vaporisation de l'eau et la chaleur sensible transférée à la solution (Chapitre 1, § IV.3.1).

L'enthalpie de la vapeur d'eau surchauffée est calculée en considérant la vapeur à la température T_{2o} et à la pression mesurée dans le réacteur P2. Le débit de vapeur d'eau est la différence entre les deux débits de solution (entrée et sortie du désorbeur).

Dans une première évaluation, la puissance est calculée en utilisant les valeurs de débit de solution mesurées à l'entrée et à la sortie du désorbeur. Le problème avec cette évaluation est l'accumulation de solution dans l'assiette. En effet, le débit de solution sortant dans ce cas n'est pas véritablement celui qui sort de l'échangeur. La puissance Q_{2A} ainsi calculée est reportée sur la Figure 3- 20 à des fins de comparaison avec Q_2 qui est la puissance totale fournie au désorbeur par le caloporteur. Q_{2Abis} est la moyenne mobile de Q_{2A} à un instant t sur la période $[t-2.5min ; t+2.5min]$, soit pendant 5 minutes.

Lorsque le débit de solution sortant du désorbeur est petit (si l'accumulation est importante, par exemple du début du test jusqu'au moment du vidage soit 9h55, Figure 3- 13), la masse de vapeur d'eau est surestimée. Comme la puissance nécessaire à la vaporisation de l'eau est une part importante de la puissance de désorption de l'eau, la puissance calculée Q_{2A} est surévaluée (Figure 3- 20). Par contre, lorsque le débit de solution sortant du désorbeur est élevé voire supérieur au débit entrant (moment du vidage de l'assiette à 9h55), la masse d'eau qui intervient dans l'équation est négative comme s'il s'agit de l'absorption. La puissance calculée est dans ce cas faible ou négative.

Nous avons alors fait un second calcul qui tente d'éliminer l'effet de l'accumulation. À partir du débit m_{2i} et de la concentration x_{2i} de solution mesurés à l'entrée du désorbeur, et connaissant la concentration mesurée à sa sortie, le débit de

solution est calculé en utilisant l'équation de conservation de la masse de sel entre l'entrée et la sortie du désorbeur :

$$m_{2i} \cdot x_{2i} = m_{2o} \cdot x_{2o} \quad (20)$$

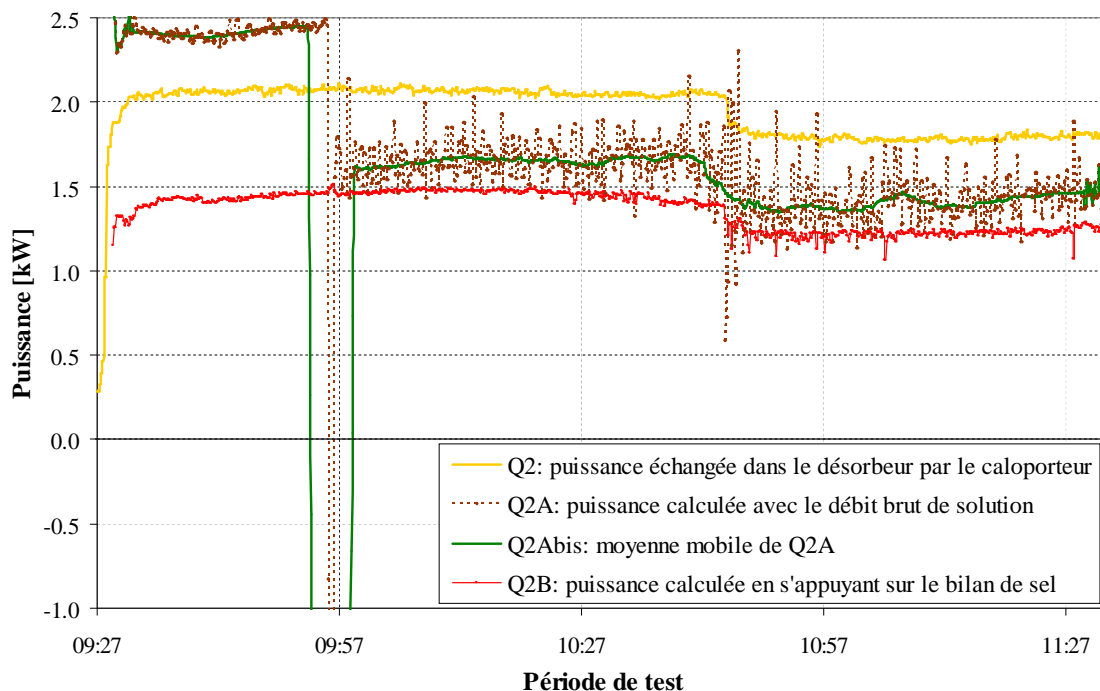


Figure 3- 20. Évaluation et comparaison de la puissance délivrée à la solution à la puissance fournie au désorbeur (test de charge n°6).

Pour le bilan (60), cette démarche est valable dans la mesure où l'enthalpie de la solution de LiBr sortant du désorbeur varie peu : on a une erreur maximale de 3% sur la valeur de l'enthalpie pour un écart de 1 m% en concentration à 60°C.

La puissance Q_{2B} ainsi obtenue a la même allure que Q_2 avec un écart constant d'environ 0.5 kW (Figure 3- 20). Cette différence correspond probablement aux pertes thermiques vers l'ambiance.

On peut alors faire le bilan thermique du désorbeur en comparant l'énergie thermique reçue par la solution à l'énergie thermique délivrée au désorbeur E_2 (Figure 3- 21). E_2 représente l'énergie totale fournie par le caloporteur au désorbeur (somme de Q_2 sur le temps). E_{2A} et E_{2B} correspondent à la chaleur reçue par la solution, associée respectivement au calcul de Q_{2A} et Q_{2B} . En se référant à E_{2B} , les pertes thermiques s'élèvent à 1.2 kWh soit 30% de l'énergie totale délivrée au désorbeur. Cette perte thermique est très élevée.

L'énergie E_{2A} est plus élevée que E_{2B} car l'accumulation correspond à une surestimation de la chaleur apportée par l'eau. Or, il y a régulièrement une légère accumulation dans l'assiette sous le désorbeur pendant tout le test.

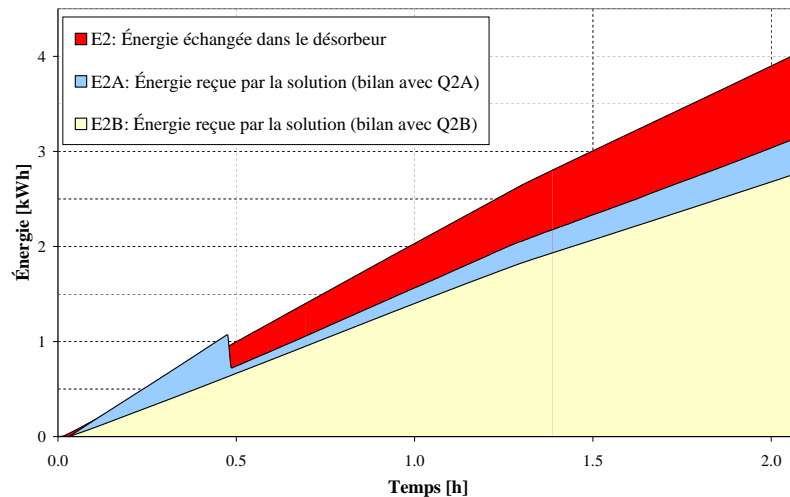


Figure 3- 21. Évaluation et comparaison de l'énergie délivrée à la solution à l'énergie fournie au désorbeur (test de charge n°6).

Nous nous intéressons à présent à la comparaison de l'énergie totale fournie au désorbeur E_2 et celle évacuée au condenseur (somme de Q_3 sur le temps). La Figure 3- 22 représente la chaleur échangée, cumulée du début à la fin du test, par le caloporteur sur chaque échangeur.

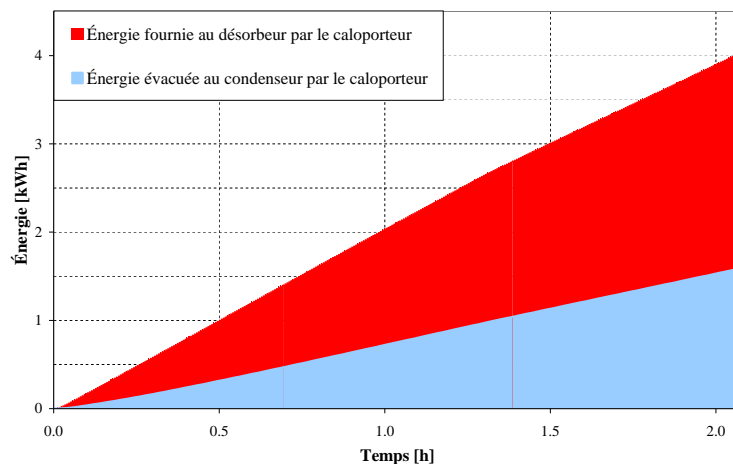


Figure 3- 22. Quantité de chaleur échangée cumulée au désorbeur et au condenseur (test de charge n°6).

L'énergie totale fournie par le caloporteur au désorbeur pour la charge est de 4 kWh. Au condenseur, la chaleur totale évacuée par le caloporteur est de 1.6 kWh. La différence entre ces deux quantités vaut 60%. En faisant abstraction des pertes thermiques, nous avons mis en évidence que cette différence peut atteindre 40% (Chapitre 1, § IV.1.1). Ce sont essentiellement les importantes pertes thermiques au désorbeur (1.2 kWh), mises en évidence à la Figure 3- 21, qui expliquent cette différence.

III.1.2 Test de charge en dynamique

Le test de charge en dynamique a été réalisé le 21 septembre et a duré 5h15 environ. Les principales conditions dans lesquelles s'est déroulé le test sont présentées à la Figure 3- 23a. Le profil prévoit que le module délivre une puissance de 1 kW au

désorbeur au début du test. La puissance augmente progressivement à raison de $1.5 \text{ kW} \cdot \text{h}^{-1}$ jusqu'à atteindre 4 kW. Un plateau de 4 kW est alors imposé pendant une demi-heure puis la puissance décroît progressivement ($1.5 \text{ kW} \cdot \text{h}^{-1}$) jusqu'à atteindre 1 kW.

Le test tel que prévu s'arrête en réalité à 14h30. Toutefois, nous avons considéré le comportement du système pendant une heure après cette charge, en maintenant une puissance de 0.5 kW délivrée au désorbeur. Le débit d'eau dans le secondaire du désorbeur et du condenseur est de $360 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

Le module délivre au circuit secondaire du désorbeur, la puissance représentée en rouge qui est censée imiter la courbe solaire (Figure 3- 23a). Une limitation de température a été imposée afin que la température délivrée par le module ne dépasse jamais 95°C .

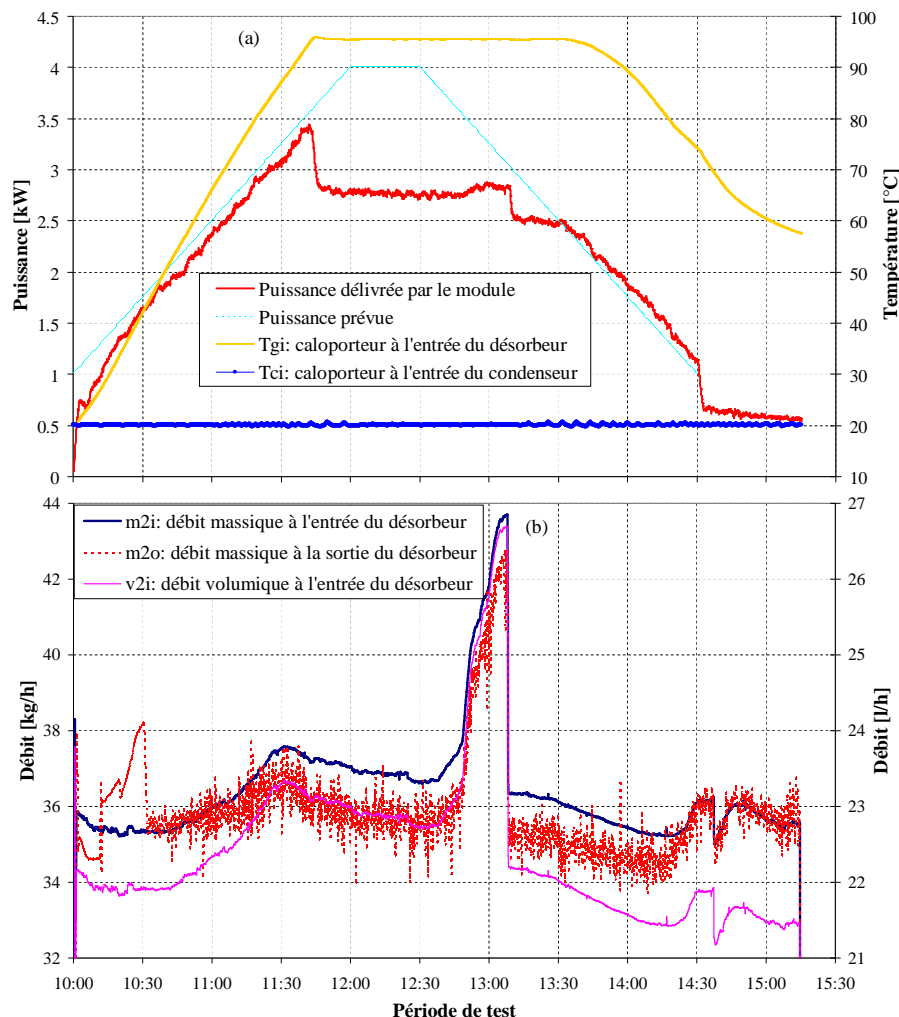


Figure 3- 23. Principales conditions du test de charge dynamique (21/09/2011).

La puissance délivrée par le module est légèrement inférieure à celle prévue en phase de montée en température et supérieure en phase de descente en température (Figure 3- 23a), le temps de résolution et de réaction de la régulation du module étant le facteur limitant. Le profil de puissance obtenue est cependant satisfaisant car

il suit bien l'allure souhaitée et peut correspondre à une courbe d'une journée d'ensoleillement.

III.1.2.1 Transfert de matière

Jusqu'à une heure après le début du test, la température d'entrée du caloporteur dans le désorbeur T_{gi} est inférieure à 60°C (Figure 3- 23a). Elle s'avère insuffisante pour assurer la désorption de l'eau. Au contraire, la solution absorbe de la vapeur d'eau restée dans l'assiette sous le condenseur (0.2 kg environ). La concentration de la solution à la sortie du désorbeur est ainsi inférieure à celle de la solution à l'entrée (Figure 3- 24). Cette concentration (à la sortie) augmente avec la température T_{gi} et devient supérieure à la concentration entrant dans le désorbeur pour une température du caloporteur avoisinant 70°C : c'est le début de la désorption (à partir de 11h).

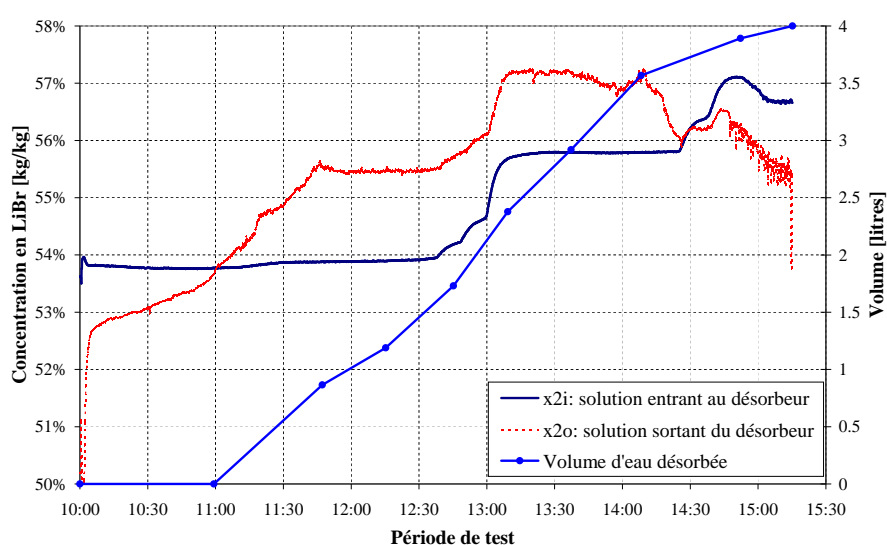


Figure 3- 24. Évolution de la concentration de la solution à l'entrée et à la sortie du désorbeur et volume d'eau désorbée pendant le test de charge dynamique.

Lorsque la température du caloporteur atteint 95°C (11h45), elle stagne alors à cause de la consigne de limitation de la température. La concentration de la solution sortant du désorbeur aussi stagne à 55.5 m% à peu près pendant une heure (11h45 à 12h40). L'écart de concentration de la solution entre l'entrée et la sortie du désorbeur vaut 1.6 m%. À partir de 12h40, on observe une nette rupture de pente de la courbe de concentration de la solution pompée du réservoir. La plage de concentration de cette partie de la courbe est la même que celle de la solution sortant du désorbeur entre 11h et 11h45 : c'est la solution recirculée vers le réservoir entre 11h et 11h45 qui arrive à la prise. C'est l'idée d'écoulement piston évoquée dans la section III.1.1.1. Ce test qui dure plus de quatre heures, permet de remarquer que la solution qui revient dans le réservoir remonte et arrive à la prise entre deux heures et demie et trois heures plus tard (Figure 3- 25). Par exemple le segment A'B' est l'homologue du segment AB. Il y a donc peu de mélange de la solution dans le réservoir.

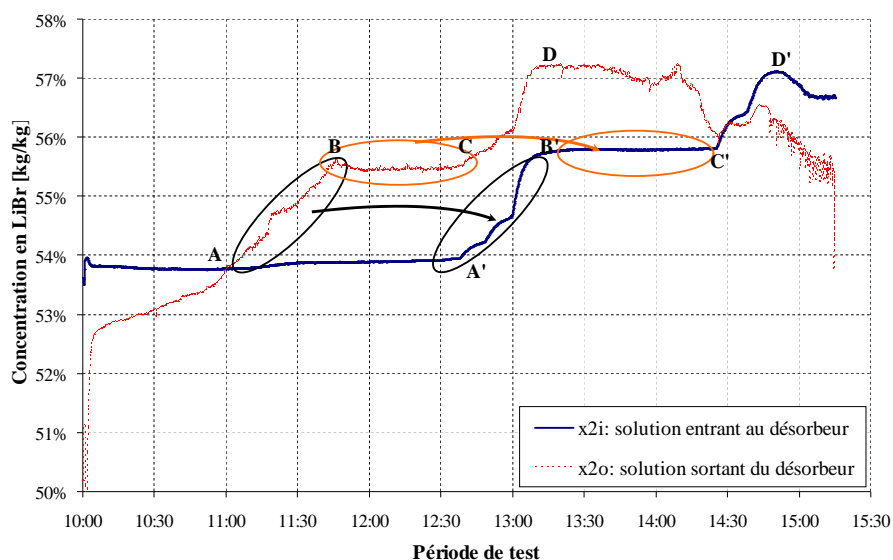


Figure 3- 25. Illustration de l'écoulement piston dans le réservoir de solution.

Aux alentours de 14h15, la température du caloporteur commence à diminuer. L'écart entre la concentration de la solution à l'entrée et à la sortie du désorbeur diminue progressivement jusqu'à s'annuler un quart d'heure après. Commence ensuite, jusqu'à la fin du test, une phase d'absorption où la solution absorbe une partie de la vapeur d'eau condensée encore présente dans le réacteur.

La quantité totale d'eau désorbée est de 4 kg, en prenant en compte 0.3 kg d'eau récupérée à la fin du test. La représentation faite sur la Figure 3- 24 prend en compte cette récupération (répartie de façon homogène soit $0.1 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$). En plus, il n'y a pratiquement plus de désorption après 14h30. La petite augmentation de la masse d'eau dans le réservoir d'eau à partir de ce moment provient essentiellement de la condensation de la vapeur présente dans la calandre (desorbée mais non encore condensée) et des condensations sur la paroi interne du réacteur.

III.1.2.2 Transfert de chaleur

La puissance échangée dans chaque échangeur (éqs (57) et (58)) est représentée à la Figure 3- 26. Elle augmente proportionnellement avec la chaleur délivrée par le module. L'apport de chaleur dans le réservoir de solution par la solution sortant du désorbeur y fait monter la température d'où une augmentation de T_{2i} (Figure 3- 26).

En conséquence, la viscosité de la solution pompée du réservoir diminue, d'où une augmentation du débit m_{2i} de la pompe W_1 qui alimente le désorbeur (Figure 3- 23b, entre 10h45 et 11h30). L'augmentation rapide du débit à partir de 12h40 est aussi due au même phénomène, avec l'arrivée de la solution désorbée entre 11h et 11h45 à l'aspiration de la pompe (Figure 3- 25).

La puissance échangée dans le désorbeur atteint une valeur maximale de 2.5 kW aux alentours de 11h45. À ce moment, la température du caloporteur atteint 95°C et ne peut donc augmenter à cause de la consigne de limitation (Figure 3- 26).

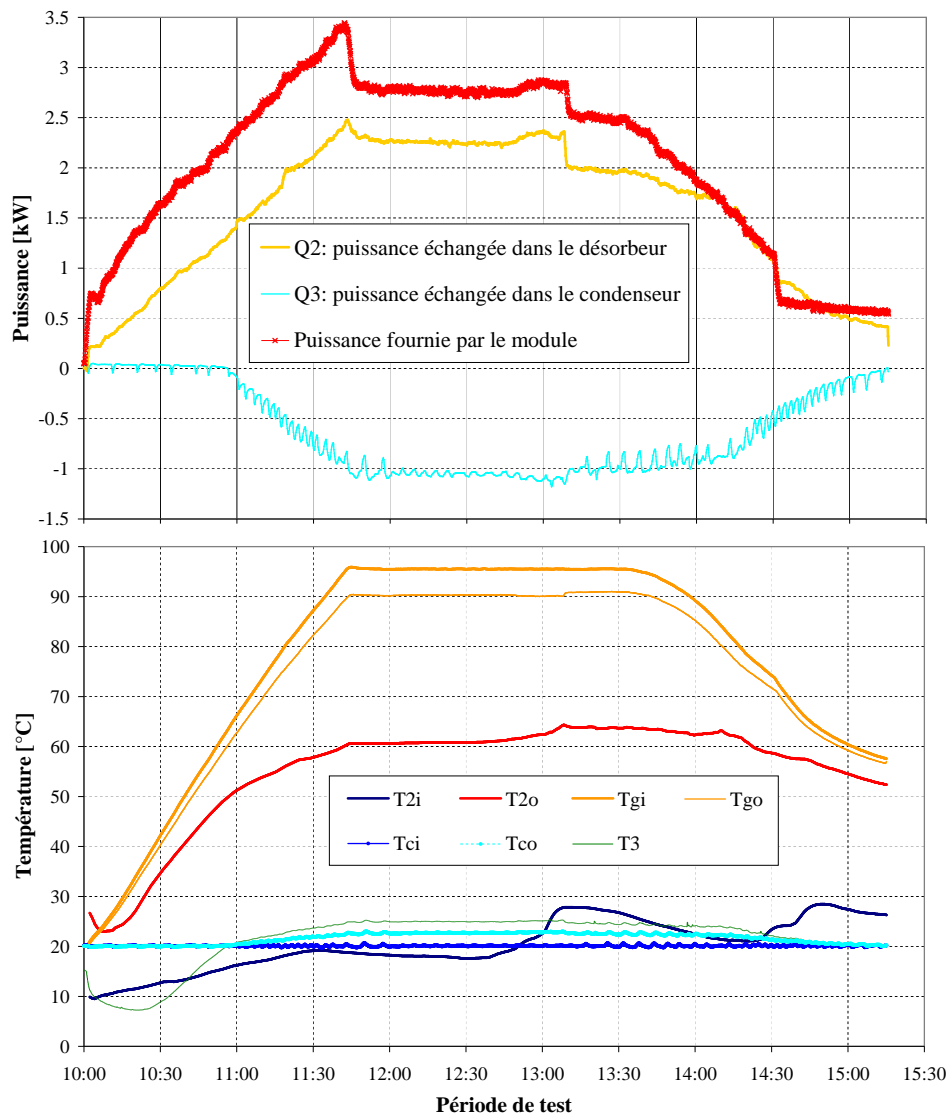


Figure 3- 26. Puissances échangées dans le réacteur et températures mesurées pendant le test de charge dynamique.

Le débit de solution qui alimente le désorbeur dépasse $23.3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$, baisse progressivement du fait de la baisse de température de la solution sortant du réservoir de solution. En conséquence, la puissance échangée dans le désorbeur diminue légèrement pour se stabiliser à 2.3 kW environ. Le coefficient de transfert de chaleur du désorbeur augmente en effet avec le débit de solution (Figure 3- 27). Ce point sera approfondi dans la section III.1.3 où sont présentés des tests avec différents débits.

À partir de 13h15, la puissance fournie par le module au désorbeur diminue : on est sur la rampe de puissance descendante prévue. La puissance échangée au désorbeur diminue également mais l'écart entre cette puissance et celle délivrée par le module se réduit et est plus faible que lors de la phase de montée. La différence est probablement liée à l'effet de l'inertie des parois des échangeurs qui libèrent la chaleur emmagasinée lors des phases de montée et de stagnation en température.

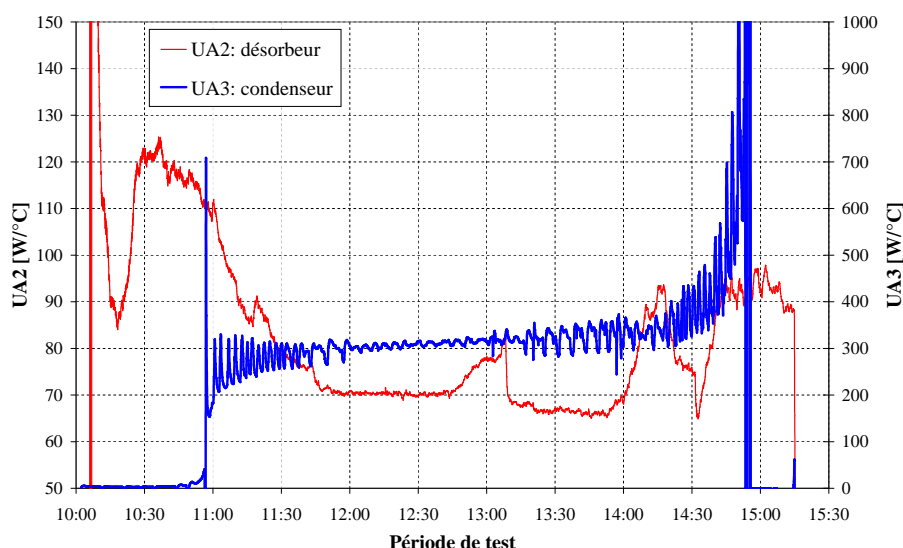


Figure 3- 27. Évolution des coefficients de transferts thermiques globaux pendant le test de charge dynamique.

Au niveau du condenseur, il n'y a pas d'échange de chaleur pendant la première heure du test : la puissance échangée y est nulle (Figure 3- 26). Ce résultat est conforme au fait qu'il n'y a pas de désorption pendant cette période. La charge du condenseur commence à apparaître au début de la désorption et augmente au fur et à mesure que la puissance de désorption augmente. La puissance évacuée au condenseur se stabilise à approximativement 1 kW pendant la période de stagnation en puissance au désorbeur.

Le rapport de la puissance échangée dans le désorbeur à celle du condenseur est de 2.3, rapport voisin de celui observé dans le test n°6. La charge du condenseur diminue lorsque la puissance de désorption diminue. Cependant, comme il y a encore de la vapeur à condenser, la puissance échangée dans le condenseur est alors plus grande que pendant la phase de démarrage pour la même puissance échangée au désorbeur.

Le test de charge tel que prévu finit à 14h30 lorsque la puissance fournie par le module n'est plus que de 1 kW.

Le coefficient de transfert thermique global du désorbeur varie entre 40 et 50 $\text{W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (Figure 3- 27) comme dans le cas du test précédent. Il augmente avec le débit de solution. Quant au condenseur, son coefficient de transfert thermique est nul pendant la première heure de test puisque qu'il n'y a pas de condensation durant cette période. Il se stabilise autour d'une valeur moyenne de 300 $\text{W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ lorsque le système fonctionne en régime statique (11h à 14h). C'est pratiquement le double de la valeur qui se dégage du test n°6.

III.1.2.3 Bilans thermiques

La puissance transmise à la solution est calculée selon les deux démarches présentées dans la section III.1.1.4. Les puissances calculées suivent généralement la même allure que la puissance totale échangée (Figure 3- 28).

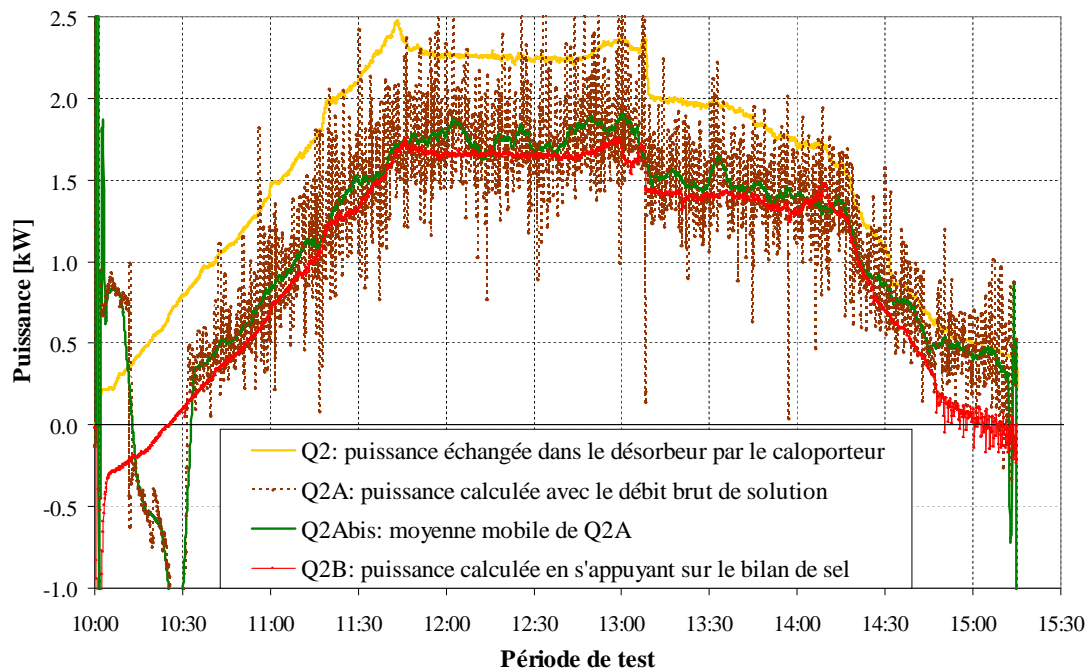


Figure 3- 28. Évaluation et comparaison de la puissance délivrée à la solution à la puissance fournie au désorbeur (test de charge dynamique).

L'écart entre la puissance calculée en s'appuyant sur le bilan de sel et la puissance totale fournie par le caloporteur dans le désorbeur est de 0.5 kW environ. Il se réduit dans la partie descendante de la courbe de puissance à cause de l'inertie thermique des parois qui rentre en jeu.

En admettant le profil de puissance Q_{2B} comme celui reçu par la solution dans le désorbeur, on peut évaluer l'énergie totale utile à la désorption E_{2B} c'est-à-dire reçue par la solution (Figure 3- 29). Elle vaut 5 kWh ce qui signifie que les pertes thermiques font 2.5 kWh soit 33% de la chaleur totale fournie au désorbeur.

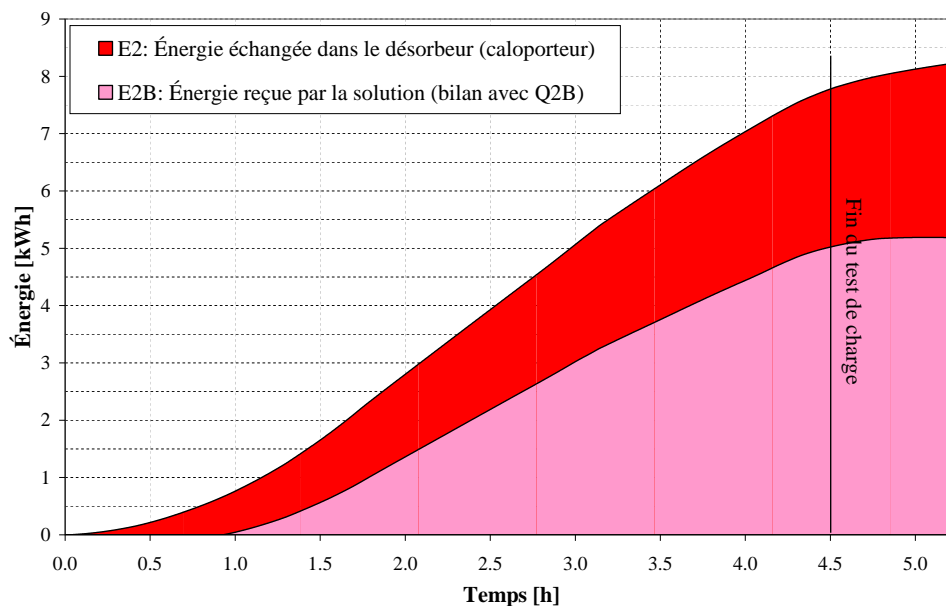


Figure 3- 29. Évaluation et comparaison de l'énergie délivrée à la solution à l'énergie échangée au désorbeur (test de charge dynamique).

III.1.2.4 Conditions de pression et facteur d'équilibre

L'évolution des pressions dans les différentes unités est présentée à la Figure 3-30.

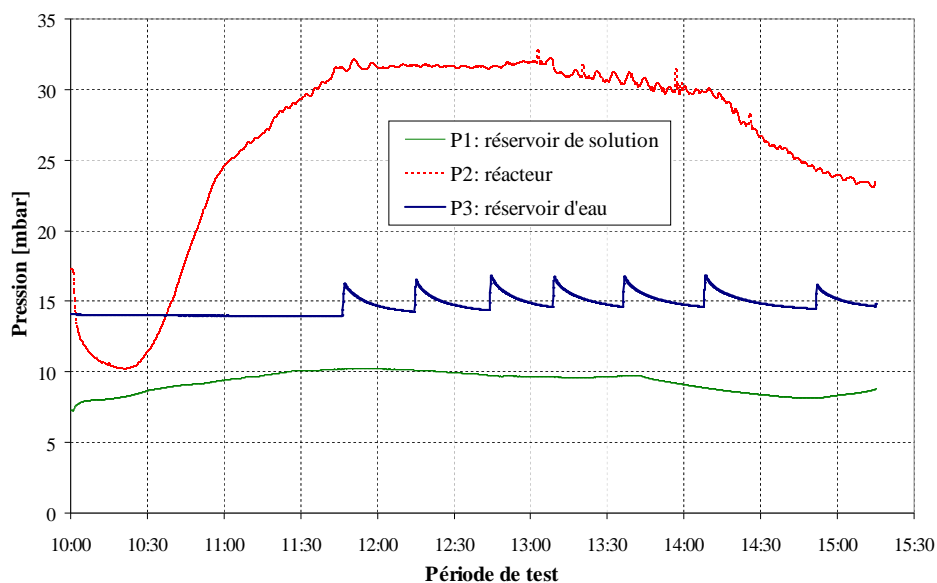


Figure 3- 30. Évolution de la pression dans les différentes unités pendant le test de charge en dynamique.

L'évolution des pressions dans les deux réservoirs est similaire à celui du test n°6 (§ III.1.1.1)

La pression initiale dans le réacteur est de 17 mbar, ce qui correspond à la pression d'équilibre de l'eau à 15°C environ (il reste à peu près 0.2 kg d'eau dans l'assiette sous le condenseur). Lorsque le désorbeur est alimenté par la solution, celle-ci y crée une chute de pression dans le réacteur car sa pression d'équilibre est inférieure à celle de l'eau. L'eau se vaporise alors et l'absorption a lieu. Comme la température du caloporteur augmente, la température de la solution augmente également d'où la remontée de la pression dans le réacteur. Lorsque la température du caloporteur est suffisante pour assurer la désorption (à 11h), la vapeur d'eau est libérée par la solution et la pente montante de la courbe de pression devient plus douce : c'est le début de la désorption. La pression augmente jusqu'à 32 mbar environ, valeur à laquelle elle reste pratiquement pendant deux heures (phase de stagnation de la température du caloporteur). À la fin de cette phase, la pression commence à descendre dans le désorbeur car la quantité d'eau désorbée diminue jusqu'à s'annuler.

La Figure 3- 31 présente l'évolution du facteur d'équilibre pendant le test de charge. Seule la partie se rapportant à la désorption (entre 11h et 14h30) est représentée.

Le facteur d'équilibre évolue avec la pression dans le réacteur. Lorsque cette dernière se stabilise autour de 32 mbar, le facteur d'équilibre se stabilise également à 0.65 environ. Le facteur d'équilibre n'est donc pas stable si le procédé n'atteint pas

un régime statique. Cette remarque s'oppose à l'hypothèse faite lors de la modélisation.

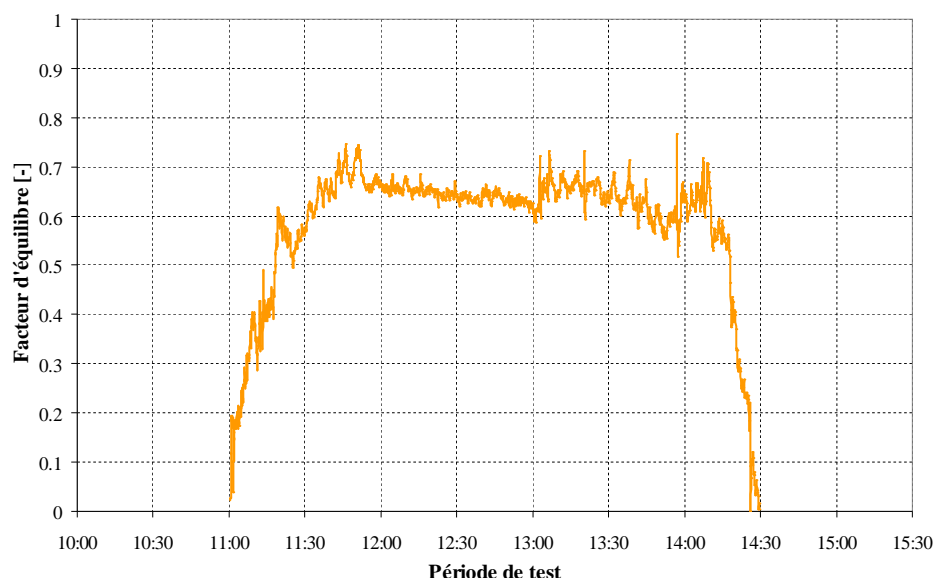


Figure 3- 31. Évolution du facteur d'équilibre pendant le test de charge dynamique.

III.1.3 Récapitulatif et comparaison des différents tests en désorption

Les principaux résultats des tests de charge sont regroupés dans le Tableau 3- 9. Les tests sont présentés de façon chronologique avec leurs dates et leurs horaires. Un test peut être influencé par les tests qui le précèdent car il n'y a pas toujours de période de pause suffisante entre deux tests. Les tests en absorption seront par contre bien séparés, en général d'une période d'au moins une heure.

Le volume d'eau initial et final dans le réservoir d'eau correspond à l'indication de la mesure de niveau L4 au début et à la fin de chaque test.

La masse d'eau désorbée évaluée correspond à la variation de la masse d'eau dans le réservoir d'eau augmentée de la masse d'eau récupérée après le test. Cependant, les masses d'eau désorbée évaluées pour les tests n°5, 7, 8 et 2 (valeurs surlignées en gris) présentent une importante incertitude car il n'y a pas eu de récupération du condensat (condensée sur les parois du réacteur) lors du passage d'un de ces tests à l'autre.

Un commentaire plus détaillé sur le calcul des valeurs est donné à l'Annexe I.

Les réponses (grandeurs mesurées lors du test) les plus importantes que nous considérons sont le volume d'eau désorbée pendant le test, la puissance moyenne échangée dans le désorbeur et le coefficient de transfert de chaleur ainsi que le facteur d'équilibre.

III.1.3.1 La masse d'eau désorbée

Comme expliqué dans les chapitres précédents, la quantité d'eau désorbée est un indicateur de la quantité d'énergie stockée : c'est la réponse la plus importante.

Tableau 3- 9. Récapitulatif des différentes configurations testées et principaux résultats en charge.

Numéro du test	Unité	5	7	18	19	8	3	4	6	1	2	17
Date	-	02-sept	02-sept	02-sept	13-sept	13-sept	15-sept	15-sept	16-sept	19-sept	19-sept	21-sept
Durée du test	h:min	04:07	04:00	01:10	03:09	01:04	02:19	02:26	02:03	02:00	02:03	04:30
Heure de début effectif du test	h:min	09:23	13:50	17:50	11:30	14:57	10:43	13:07	09:28	09:50	12:04	10:00
Heure de fin effective du test	h:min	13:30	17:50	19:00	14:39	16:01	13:02	15:33	11:31	11:50	14:07	14:30
Concentration initiale de solution	m%	52.2	54.8	56.9	53.3	56.5	53.8	54.9	56.0	54.9	56.3	54.9
Concentration finale de solution	m%	54.7	56.9	59.5	55.7	57.7	54.9	56.0	57.1	56.3	58.1	57.4
Température eau entrée désorbeur T12	°C	90.0	90.0	90.0	90.0	89.6	75.0	75.3	88.9	75.0	75.3	-
Température eau entrée condenseur T10	°C	20.1	10.1	10.1	30.1	10.1	20.1	20.1	20.1	10.2	10.2	20.1
Débit d'eau dans le désorbeur	kg· h ⁻¹	360	720	720	720	360	360	720	720	360	720	360
Débit d'eau dans le condenseur	kg· h ⁻¹	360	720	720	720	720	720	720	360	360	360	360
Débit de solution	l· h ⁻¹	38.2	38.2	18.3	41.1	24.1	44.5	21.7	22.0	22.7	43.5	22.5
Température entrée bain du RE ^a T13	°C	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	6.4	6.4	10.4	10.4	10.4	10.4
Température entrée bain du RS ^a T15	°C	8.1	8.9	8.9	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
Débit d'eau bain autour du RE	l· s ⁻¹	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Débit d'eau bain autour du RS	l· s ⁻¹	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Volume initial d'eau dans le RE	l	24.3	28.5	31.6	26.2	31.0	27.0	28.7	30.3	28.7	30.7	28.7
Volume final d'eau dans le RE	l	28.4	31.6	32.6	29.9	32.7	28.7	30.3	31.9	30.7	33.3	32.4
Volume d'eau transférée au RE	l	4.1	3.1	1.0	3.7	1.7	1.7	1.6	1.6	2.0	2.7	3.7
Cumul d'eau débitmètre volumique F3	kg	4.3	3.4	0.8	4.2	1.7	1.9	1.6	1.6	2.2	2.7	3.7
Masse d'eau échangée évaluée ^b	kg	5.4	4.1	1.3	4.4	2.0	3	2.3	2.2	2.4	3.1	4.0
Masse d'eau moyenne désorbée par heure	kg· h ⁻¹	1.31	1.02	1.13	1.39	1.89	1.30	0.95	1.01	1.18	1.49	0.89
UA moyen désorbeur	W· °C ⁻¹	78	74	64	138	72	145	81	72	75	126	75
UA moyen condenseur	W· °C ⁻¹	198.0	163.0	153.9	354.0	255.8	220.1	216.3	156.0	169.4	178.0	310.0
Facteur d'équilibre moyen	-	0.46	0.25	0.92	1.00	0.73	0.28	1.25	0.80	0.70	0.35	0.57
Puissance moyenne échangée désorbeur	kW	2.3	2.2	1.7	3.0	2.2	2.4	1.5	2.0	1.8	2.4	1.6
Puissance moyenne échangée condenseur	kW	-0.9	-1.1	-1.0	-1.1	-1.5	-0.8	-0.7	-0.8	-0.9	-1.0	-0.7
Énergie échangée au désorbeur	kWh	9.5	8.7	1.7	9.4	2.4	5.5	3.6	3.6	3.6	4.9	8.1
Énergie désorbeur/masse d'eau désorbée	kWh· kg ⁻¹	1.8	2.1	1.3	2.2	1.2	1.8	2.3	1.6	1.8	1.4	1.9
Énergie échangée au condenseur	kWh	-3.8	-4.2	-0.9	-3.5	-1.6	-1.9	-1.8	-1.6	1.7	2.1	-3.2

^a RE : réservoir d'eau – RS : réservoir de solution. ^b Correction faite en tenant compte de la récupération après le test.

Plusieurs tests (4 sont concernés) ayant été réalisés les uns après les autres, sans récupération du condensat dans le fond du réacteur entre les deux, il est difficile d'exploiter les résultats obtenus en utilisant la méthode des plans d'expérience.

Cependant, les résultats présentés dans le Tableau 3- 9 indiquent que la masse d'eau désorbée est plus sensible à la température du caloporteur du condenseur ainsi qu'au débit de solution. En effet, la masse d'eau désorbée augmente lorsque :

➡ le débit de la solution alimentant le désorbeur augmente (43.2 au lieu de 21.6 l · h⁻¹) parce que le coefficient de transfert de chaleur dans le désorbeur augmente ;

➡ la température du caloporteur du condenseur du condenseur diminue (10 au lieu de 20°C).

Ces résultats sont tout à fait conformes aux tendances prévues par la modélisation. Il est cependant difficile de quantifier cette sensibilité à cause des incertitudes liées à l'évaluation de la quantité d'eau.

III.1.3.2 Transfert de chaleur dans le désorbeur

Le débit de circulation de la solution apparaît comme le facteur le plus influent sur le coefficient de transfert de chaleur du désorbeur (Figure 3- 32a).

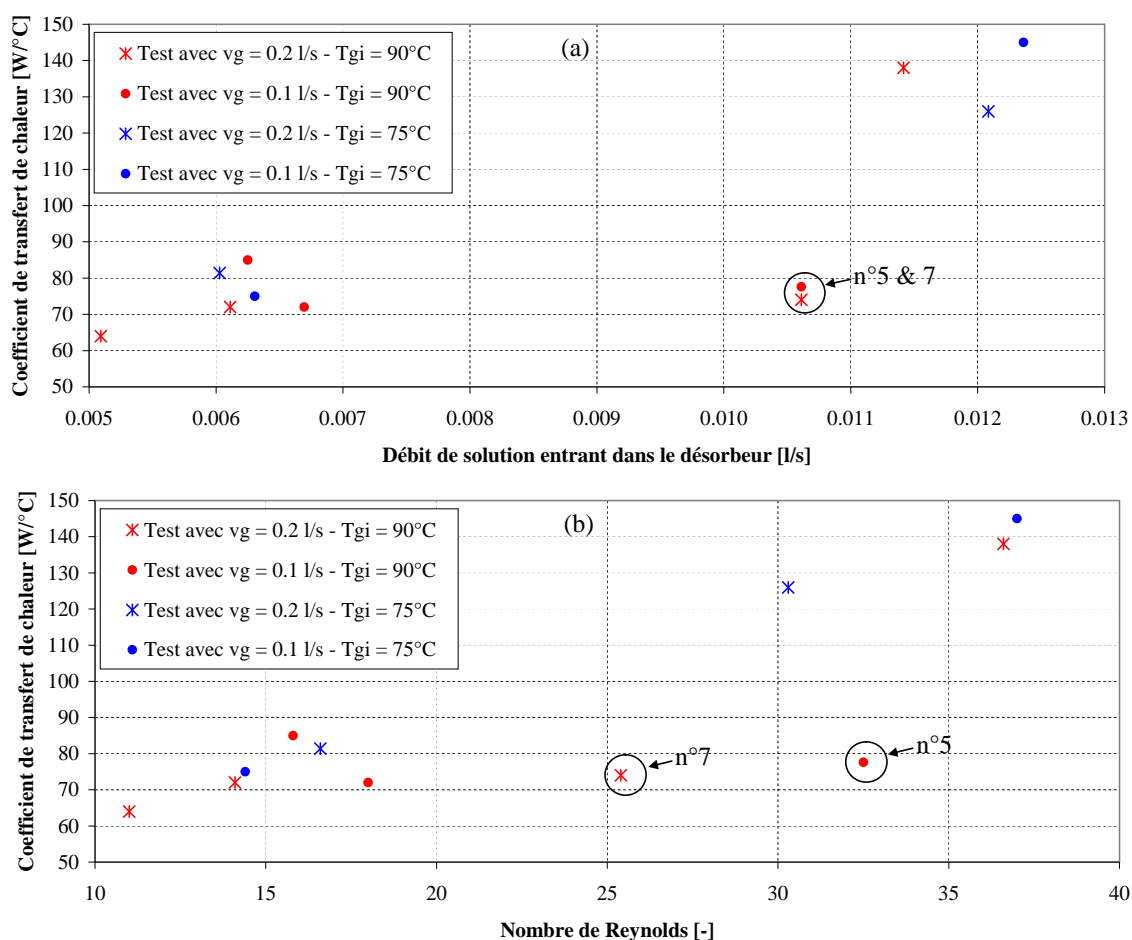


Figure 3- 32. Coefficient de transfert du désorbeur en fonction du débit moyen de solution et du nombre de Reynolds moyen (charge).

Le coefficient de transfert thermique du désorbeur double pratiquement lorsque le débit de solution entrant dans le désorbeur est doublé. Nous calculons alors le nombre de Reynolds moyen du film pour chaque test. Il est calculé avec les propriétés de la solution à sa température d'entrée dans le désorbeur à chaque instant. C'est la valeur moyenne pendant un test qui est utilisée sur la Figure 3- 32b (61) :

$$Re = moyenne\left(\frac{4\Gamma_{2i}}{\mu}\right) = moyenne\left(\frac{4m_{2i}}{\pi \cdot d \cdot n \cdot \mu}\right) \quad (61)$$

d est le diamètre intérieur d'un tube du désorbeur, $n = 14$ est le nombre de tubes, μ la viscosité dynamique et m_{2i} le débit de solution entrant dans le désorbeur.

L'ensemble des valeurs de nombre de Reynolds (tous les tests) est compris entre 10 et 40. On a donc des écoulements laminaires : le régime laminaire lisse et le régime laminaire ondulé. La frontière entre ces deux types d'écoulements dans les échangeurs film ruisselants verticaux est située entre 20 et 30 suivant les études [19-21]. Le régime laminaire ondulé est le plus courant dans les machines à absorption [19] car l'apparition des vagues augmente le transfert thermique et massique en favorisant le mélange du film [4]. Les débits retenus pour le test situent les écoulements de part et d'autre de la zone de transition. On comprend ainsi le doublement du coefficient de transfert thermique lorsque le débit double. Les tests n°5 & 7 se situent probablement dans la zone de transition ce qui pourrait expliquer que les points qui leur sont associés s'écartent de la tendance générale (Figure 3- 32).

Il faut noter que la dispersion des valeurs est en partie liée à la difficulté d'obtenir un écoulement uniforme d'un film ruisselant mince de même que sa reproductibilité [16] car la répartition du liquide est difficile à mettre en œuvre.

L'écart de température entre la solution et le caloporteur est élevé (25-30°C) par rapport aux puissances en jeu, indiquant que le générateur est sous-dimensionné (UA d'environ 50-150 W. °C⁻¹ au lieu de 400 W. °C⁻¹ attendu du dimensionnement) ou fonctionne mal (répartition du liquide dans les tubes par débordement déjà discutée (§ II.3) ou mauvaise répartition liée par exemple à un défaut de verticalité).

III.1.3.3 Facteur d'équilibre

Le débit de solution a la plus grande influence sur le facteur d'équilibre. Ce facteur diminue lorsque le débit de solution augmente (Figure 3- 33).

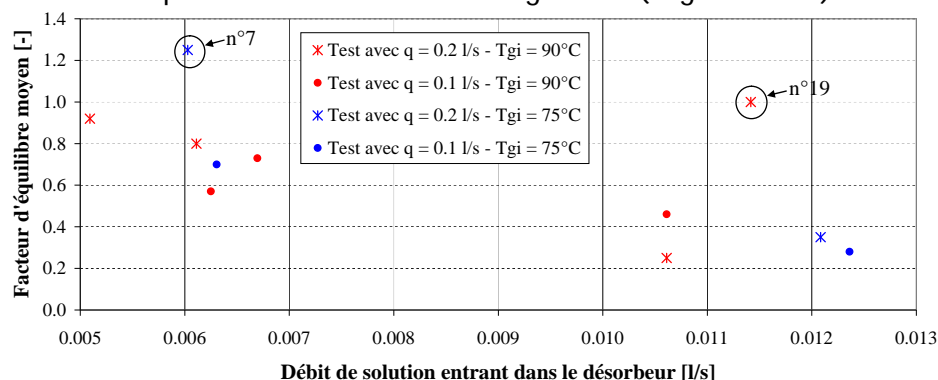


Figure 3- 33. Évolution du facteur d'équilibre en fonction du débit de solution (charge).

On pouvait s'attendre à un tel résultat dans la mesure où lorsque le débit de solution augmente, l'épaisseur du film dans l'échangeur augmente. La diffusion de l'eau de l'intérieur du film vers l'interface en équilibre avec la vapeur est donc plus longue. L'augmentation du nombre de Reynolds de l'écoulement avec le débit n'a pas permis d'améliorer le facteur d'équilibre.

III.2 Résultats durant les tests de décharge

III.2.1 Résultats d'un test préliminaire avec le prototype initial

Ce test préliminaire est réalisé avec le prototype tel qu'installé initialement, c'est-à-dire avec le retour de la solution dans le réservoir par le haut (Figure 3- 11). Les conditions opératoires sont changées plusieurs fois entre les niveaux retenus pour chaque facteur (Figure 3- 34), ce test « blanc » visant à faire un premier screening des réponses du procédé en fonction des entrées, avant la phase de tests proprement dite. La température du thermostat autour du réservoir de solution est de 10°C environ.

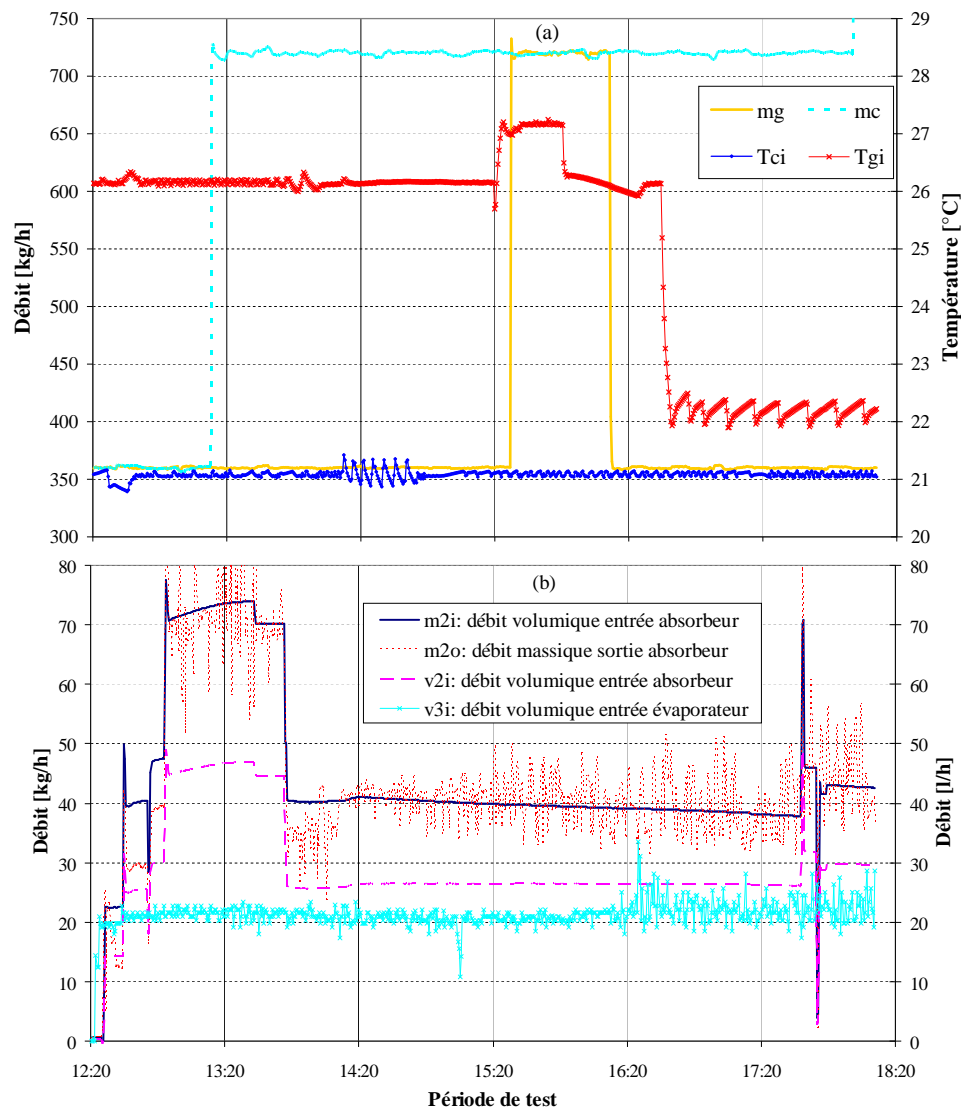


Figure 3- 34. Principales conditions du test préliminaire de décharge.

La Figure 3- 35 montre l'évolution de la concentration de la solution à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur. La température de la solution à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur de même que la pression dans l'absorbeur y sont aussi représentées (Figure 3- 35b).

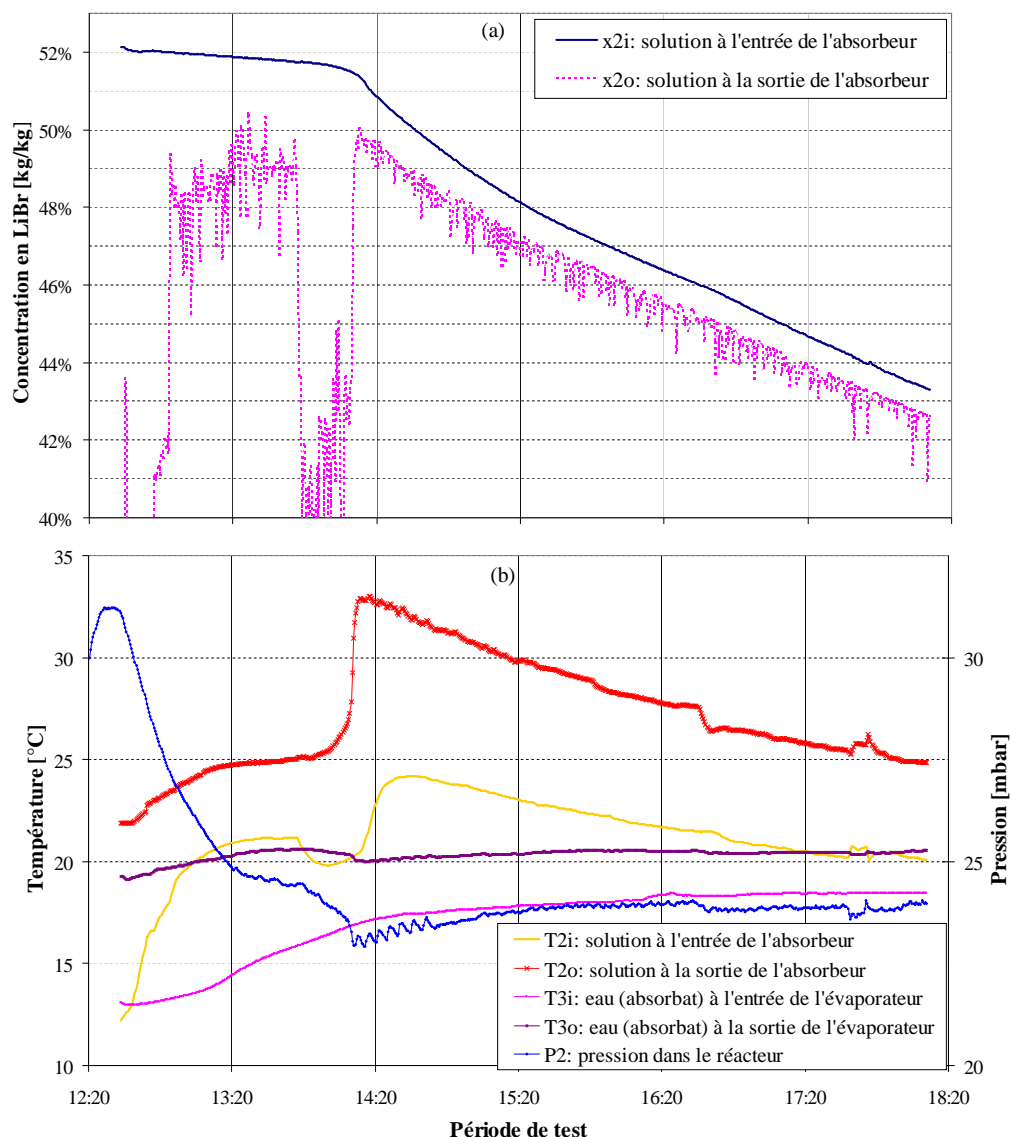


Figure 3- 35. Concentrations, températures et pression pendant le test préliminaire de décharge.

On remarque que les courbes de température de la solution à l'entrée et à la sortie de l'absorbeur présentent des points homologues déphasés d'un quart d'heure environ (par exemple 14h15 sur la courbe x_{2i} et 14h30 sur la courbe x_{2o}). Il est donc probable que la solution qui est renvoyée vers le réservoir ne circule pas vers le fond du réservoir mais est rapidement pompée en surface.

Cette hypothèse est renforcée par la rapide diminution de la concentration de la solution pompée. En effet, le volume total d'eau absorbée pendant tout le test est de 1 litre, ce qui aurait fait varier la concentration globale de la solution dans le

réservoir de 0.6 m% environ. Or, la concentration de la solution pompée varie de plus de 8 m% pendant ce test.

En fait, c'est pratiquement le même volume de solution qui est recirculé (Figure 3- 36). La solution diluée qui arrive dans le réservoir de solution ne se mélange pas à l'ensemble du contenu du réservoir de solution car elle est moins dense (concentration plus faible et température plus élevée). Elle est pompée et renvoyée de nouveau à l'absorbeur puisque la prise est près de la surface.

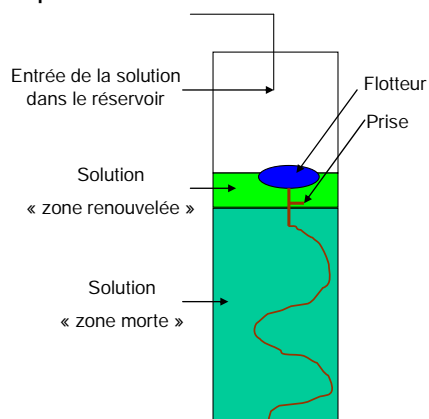


Figure 3- 36. Circulation limitée de la solution dans le réservoir de solution pendant le test préliminaire de décharge.

C'est ainsi qu'il a été décidé de prolonger le tube de retour de la solution dans le réservoir jusqu'à 20 cm du fond de ce dernier (Figure 3- 11) afin de limiter la création d'une zone morte dans le réservoir. Un prolongement du tube jusqu'au fond du réservoir pourrait engendrer des difficultés si des cristaux s'y forment. Tous les tests du plan d'expériences ont ainsi été faits dans cette configuration.

III.2.2 Résultats de deux tests de décharge en régime statique : test n°12 & 9

Les deux tests présentés ici, n°12 et 9, ont été réalisés le 14 septembre, avec 50 minutes d'arrêt du procédé entre les deux (arrêt des pompes de solution et d'eau internes). Ils ont été réalisés dans les conditions présentées à la Figure 3- 37.

La différence entre les deux tests réside dans le changement de trois débits (Figure 3- 37): la diminution du débit du caloporteur et de solution dans l'absorbeur et l'augmentation du débit d'eau dans l'évaporateur (absorbat).

Les résultats expérimentaux sont résumés sur la Figure 3- 38.

III.2.2.1 Transfert de matière

On vérifie d'abord que la pression P_2 mesurée dans le réacteur correspond à la pression de saturation théorique P_{2th} de l'eau à sa température, mesurée à la sortie de l'évaporateur : les différences sont inférieures à 1 mbar (Figure 3- 38b). Sachant que la précision de la sonde de pression est de 0.5 mbar, ce résultat est satisfaisant. Il ne s'agit pas de la pression d'équilibre de la solution ici car justement, elle n'est pas en équilibre comme nous l'avons déjà souligné en introduisant le facteur d'équilibre α .

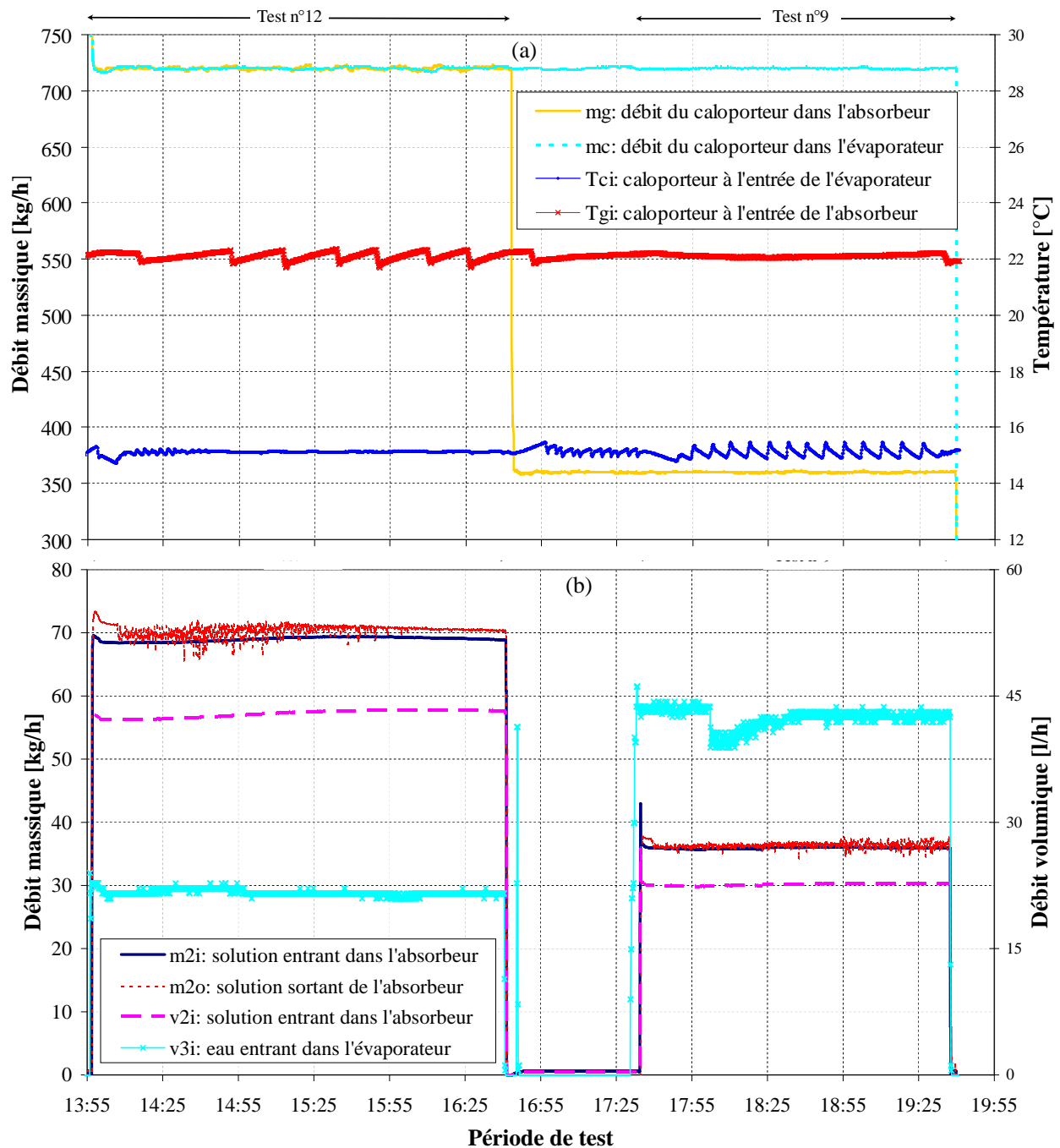


Figure 3- 37. Principales conditions des tests de décharge n°12 et 9 (14/09/2011).

La température du caloporteur à l'entrée de l'évaporateur fluctue légèrement ($15.1 \pm 0.3^\circ\text{C}$) pendant le test n°9 comme c'est parfois le cas (problème de régulation, Figure 3- 37a). On observe la marque de cette fluctuation sur la température d'évaporation et donc la pression et concentration de la solution sortant de l'absorbeur (Figure 3- 38a). Ce même problème, observé pendant le test n°12 au niveau du caloporteur entrant dans l'absorbeur ne semble pas avoir le même effet, ce qui confirme le fait que la pression dans le réacteur est plus influencée par la pression d'équilibre de l'eau dans l'évaporateur.

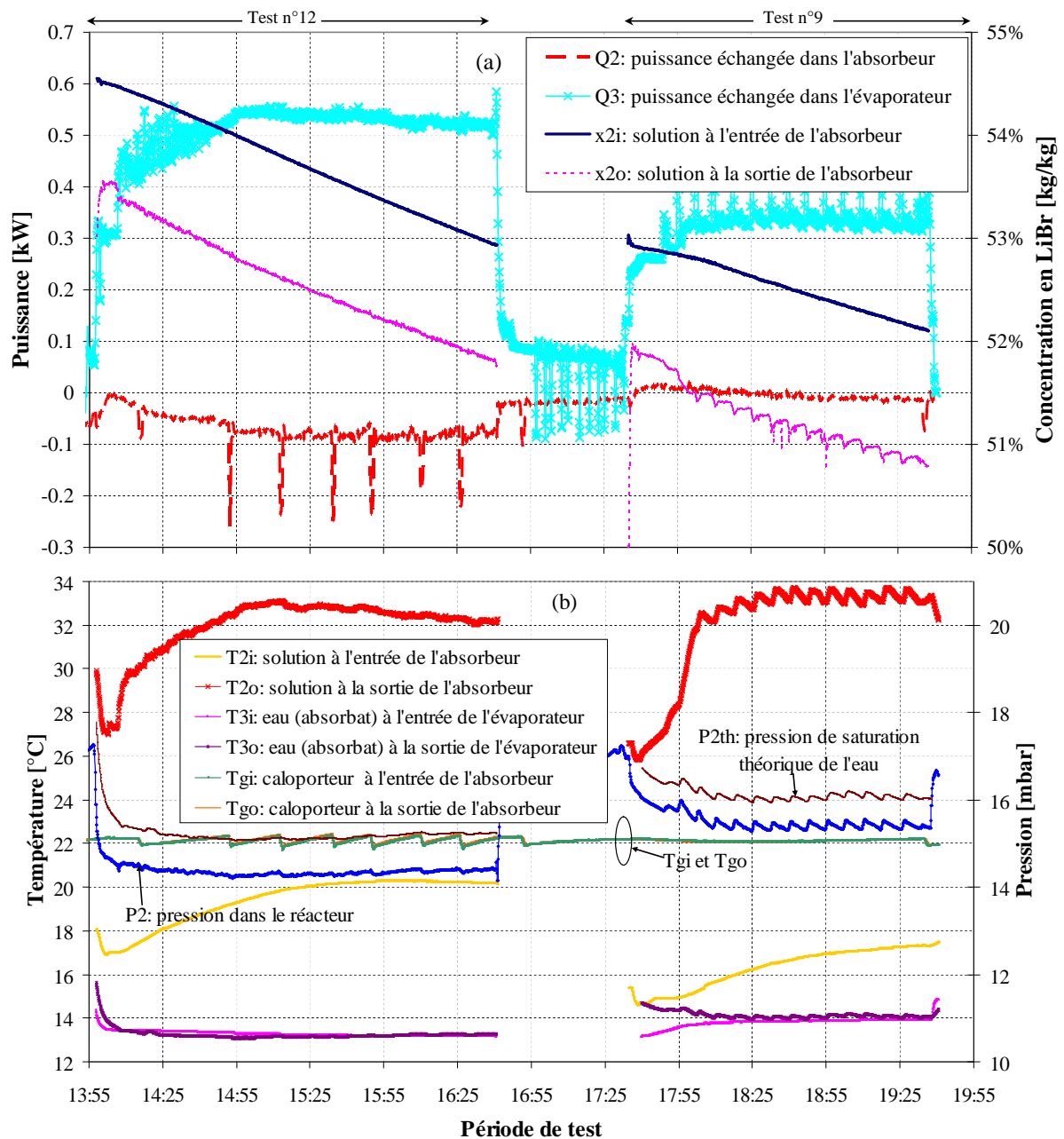


Figure 3- 38. Puissances, concentrations, températures et pression observées pendant les tests de décharge n°12 et 9.

La concentration de la solution alimentant l'absorbeur diminue progressivement du début jusqu'à la fin du test n°12. Le test suivant, n°9, commence avec la même concentration d'alimentation de l'absorbeur obtenue à la fin du test n°12 (Figure 3-38a).

Le volume d'eau absorbé pendant le test n°12 est de 2.2 litres contre 1.1 litre dans le second test soit un total de 3.3 litres pour les deux tests. Cela correspond à une variation totale de la concentration globale de la solution dans le réservoir de 2.2 m%. Pendant le test, la variation de la concentration de la solution pompée est de 2.4 m% ce qui suppose un bien meilleur mélange de la solution dans le réservoir, si on compare au test préliminaire (§ III.2.1).

La pente descendante de la courbe de la concentration sortant du réservoir de solution est constante pendant chaque test. L'écart de concentration entre l'entrée et la sortie de l'absorbeur reste aussi pratiquement constant mais est légèrement plus élevé durant le test n°9 (1.3 m% contre 1.1 m% environ). Cela signifie que le transfert de masse (débit de vapeur d'eau absorbée) est constant pendant chaque test. Comme cet écart est peu différent du premier au second test alors que le débit de solution est réduit de moitié, il s'ensuit que le débit de vapeur d'eau transféré à la solution durant le test n°9 est plus petit que dans le test n°12.

III.2.2.2 Transfert de chaleur

La température de sortie de la solution de l'absorbeur augmente progressivement jusqu'à atteindre 33°C, une heure environ après le début du test (Figure 3- 38b). Elle suit le même profil que la température de la solution entrant dans l'absorbeur, le réservoir de solution recevant la chaleur apportée par la solution diluée.

Cependant, la puissance reçue par le caloporteur (absorbeur) est très faible pendant le test n°12 (< 0.1 kW) et nulle pendant le second test.

En somme, l'absorption se produit dans l'absorbeur puisque la température de la solution y passe de 10°C à plus de 32°C. Cette température de la solution à la sortie de l'absorbeur est suffisante pour faire du chauffage. Cependant, la puissance globale échangée est très faible, ce qui est conséquence prévisible du sous-dimensionnement de l'échangeur évoquée à la section III.1.3.2 de ce chapitre.

En outre, dans une machine à absorption classique, on distingue nettement le côté chaud (haute température) et le côté froid (basse température) en considérant les températures d'entrée des deux côtés de l'échangeur (Figure 3- 39, les valeurs utilisées pour la machine classique viennent de Herold et al. [17]).

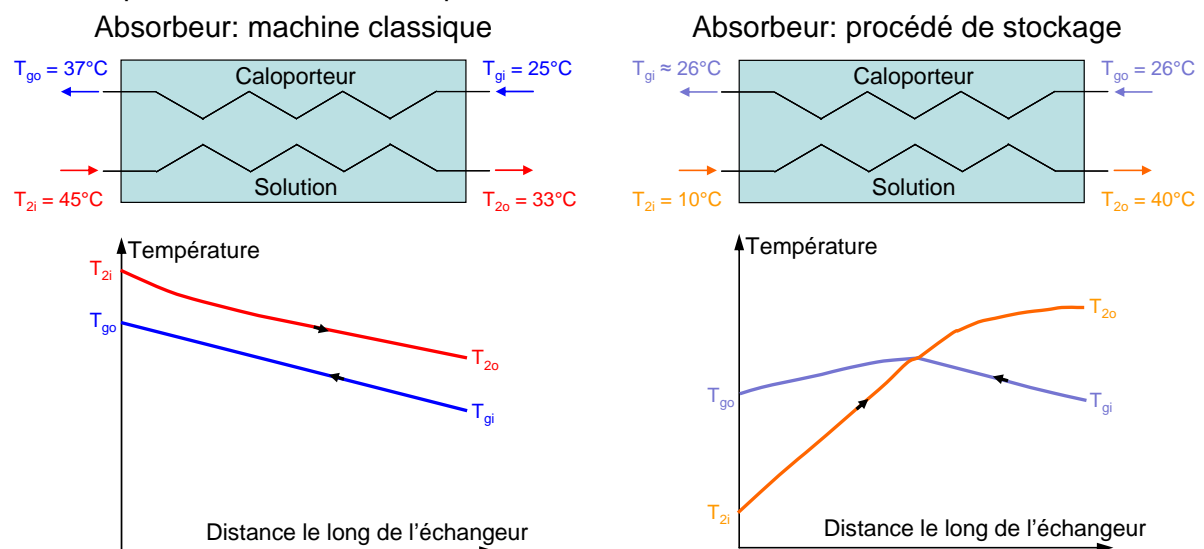


Figure 3- 39. Comparaison entre l'absorbeur du procédé de stockage avec celui d'une machine à absorption classique.

La température de la solution est toujours supérieure à celle de la solution lorsqu'on considère les extrémités prises deux à deux. Le fonctionnement d'un

absorbeur utilisé dans le cadre du procédé de stockage est différent dans la mesure où la température de la solution entrant dans l'absorbeur est généralement inférieure à celle du caloporteur à l'entrée mais supérieure à la sortie si l'absorption a lieu (Figure 3- 39 ; les profils des températures représentés sont approximatifs). Il s'ensuit que dans un fonctionnement en contre-courant, la solution reçoit de la chaleur du caloporteur (ayant déjà reçu de la chaleur d'absorption) en entrant dans l'échangeur dans un premier temps. Ensuite, à la faveur de l'absorption, sa température augmente ; elle peut alors céder de la chaleur au caloporteur. Il y a donc une inversion du sens du transfert à un point donné de l'absorbeur.

Au niveau de l'évaporateur, la pression d'évaporation se stabilise rapidement (15 minutes après le début du test, Figure 3- 38b). La température d'entrée de l'eau dans l'évaporateur T_{3i} augmente légèrement au début à cause de l'apport de chaleur sensible dans le réservoir d'eau par l'eau recirculée dans l'évaporateur. Mais très vite, la différence de température entre l'eau entrant dans l'évaporateur T_{3i} et celle qui en sort T_{3o} se réduit beaucoup. La puissance échangée dans l'évaporateur sert ainsi presque entièrement à fournir la chaleur latente d'évaporation et les pertes thermiques. La puissance échangée dans l'évaporateur est de 0.5 kW environ dans le test n°12 et de 0.3 kW durant le test n°9. Ce résultat est bien conforme au fait que le débit de vapeur absorbée dans le premier test est plus grand que celui observé dans le second. La puissance d'absorption produite devrait théoriquement être supérieure à la puissance échangée à l'évaporateur mais ce résultat s'avère difficile à vérifier ici à cause des incertitudes de mesure.

On peut par contre vérifier si la solution atteint des conditions d'équilibre dans l'absorbeur. Le facteur d'équilibre est alors calculé et son évolution représentée à la Figure 3- 40. Le facteur d'équilibre observé ne dépasse pas 0.3 dans le test n°12 et 0.4 dans le test n°9. En considérant les travaux d'Anderberg et al. [22] portant sur les films tombants avec un échangeur à plaques, le facteur d'équilibre serait de 0.6 et 0.8 environ dans nos conditions de débits.

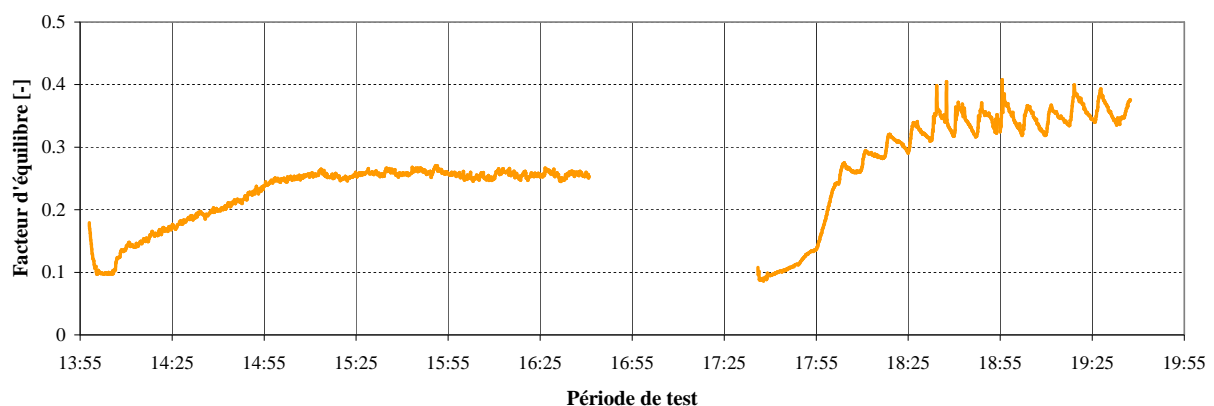


Figure 3- 40. Évolution du facteur d'équilibre pendant les tests de décharge n°12 & 9.

Dans tous les tests réalisés en absorption, les puissances échangées sont très faibles. Des tests faisant fonctionner l'échangeur en co-courant ont été réalisés

(Annexe I.5) mais ce changement de configuration n'a pas amélioré les résultats d'absorption.

III.2.3 Tests avec un additif d'intensification du transfert de masse et de chaleur

III.2.3.1 Fondements de la démarche

Dans les cycles à absorption utilisant le $\text{LiBr-H}_2\text{O}$, l'ajout de très petites quantités d'additifs (quelques ppm) à la solution permet une augmentation significative (2 à 4 fois) des transferts de chaleur et de masse [23-25]. De ce fait, ils sont largement utilisés dans les machines commerciales de réfrigération basées sur le $\text{LiBr-H}_2\text{O}$ [23]. Si le mécanisme par lequel les additifs permettent cette augmentation des transferts demeure peu connu [23], certains auteurs avancent que les additifs introduisent une turbulence interfaciale et améliorent le mouillage des parois [20, 26]. Les alcools à chaîne saturée et les alcools comportant des ramifications avec 6 à 8 atomes de carbones sont les additifs couramment utilisés [23, 26]. Nous avons choisi le 2-éthyl-1-hexanol (2EH), qui est l'additif le plus utilisé dans les machines commerciales de réfrigération par absorption comme dans la plupart des études [23].

Nous avons donc initié une série de tests avec le 2EH. Pour ce faire, 9 g d'additif ont été introduits dans le réservoir de solution avant de faire le test n°23, soit une concentration de 100 ppm environ. Nous avons ensuite ajouté 4 g de 2EH dans le réservoir de solution, avant de poursuivre les tests. Cela correspond à l'ordre de grandeur utilisée par de nombreux auteurs (100 à 200 ppm) et qui donnent des résultats satisfaisants [23-25, 27-29].

Sauf mention contraire, tous les tests sont réalisés avec l'absorbeur en fonctionnement contre-courant.

III.2.3.2 Résultat des tests avec l'additif 2EH

Test n°23 & 24

Les tests n°23 & 24 sont les reprises respectives des tests n°12 & 9 avec l'additif 2EH. Cependant, la concentration globale initiale dans le réservoir de solution du test n°23 (57.6 m%) est légèrement supérieure à celle qu'il y a au début du test n°12 (56.1 m%). Par contre, la température initiale de la solution dans le réservoir est plus basse pour le test n°23 (16°C vs 18°C environ).

Les principaux résultats observés obtenus sont présentés à la Figure 3- 41. Au niveau du transfert de masse, l'écart de concentration de la solution entre l'entrée et la sortie de l'absorbeur est légèrement plus grand pour le test avec additif (plus de 25% d'augmentation, Figure 3- 41a). D'ailleurs, la masse d'eau moyenne échangée durant le test n°23 est supérieure de 20% à celle échangée dans le test homologue sans additif n° 12 ($1 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$). C'est notamment parce que le facteur d'équilibre a aussi augmenté à plus de 0.4 (en moyenne, Figure 3- 41c) contre moins de 0.3 dans le test

n°12. L'additif favorise donc bien ici le transfert de masse, si on néglige l'influence éventuelle des conditions initiales.

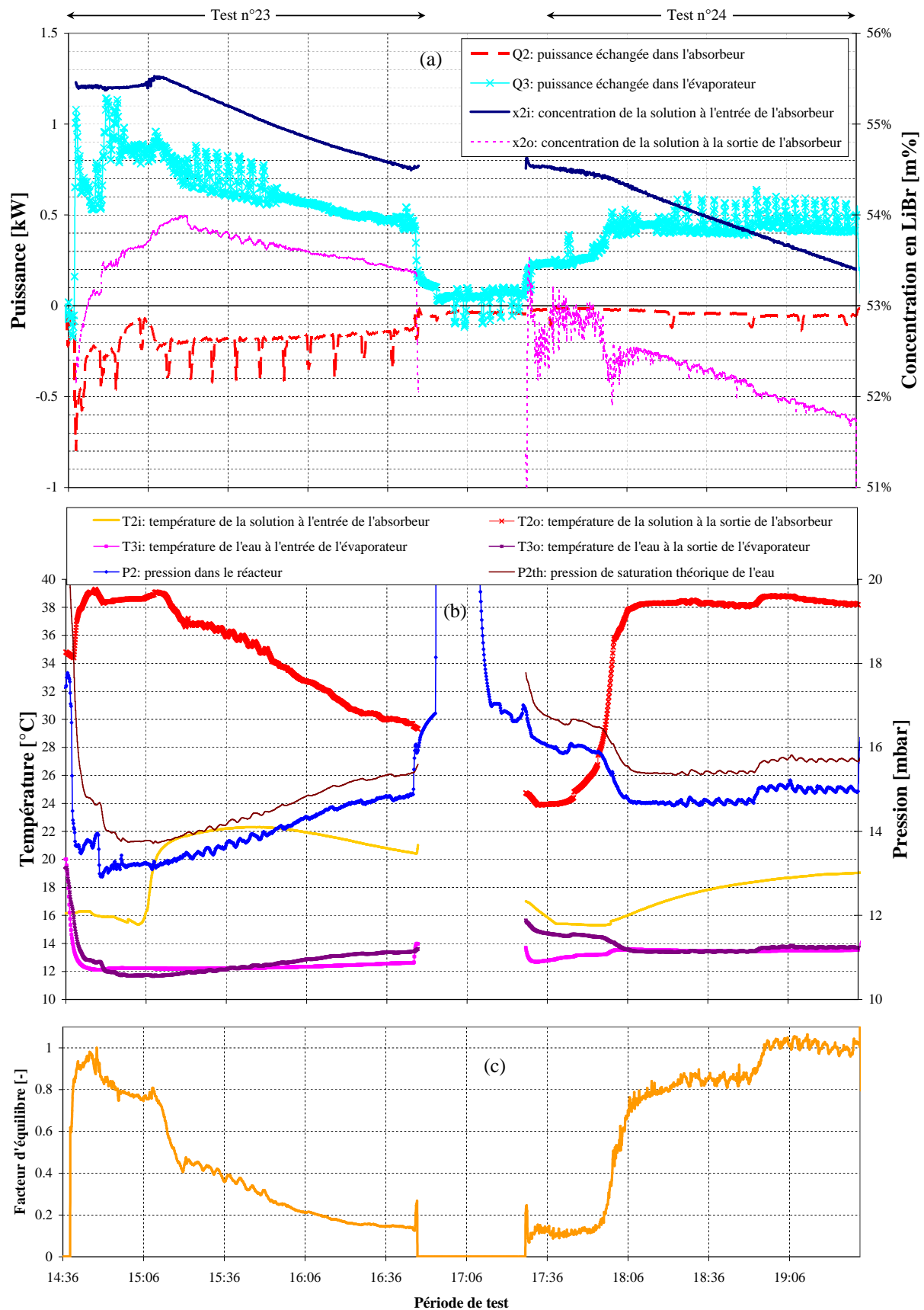


Figure 3- 41. Résultats expérimentaux avec utilisation de l'additif 2EH.

D'un point de vue thermique, la puissance moyenne échangée est de l'ordre de 0.2 kW (Figure 3- 41a). Bien que cette valeur soit faible et inférieure aux incertitudes (0.3 kW dans le cas présent), il s'agit du seul test de toute la série qui a libéré une telle puissance, et ce, pendant plus de 2h (jusqu'à l'arrêt du test).

Après l'arrêt du test n°23 au bout de deux heures et un tirage au vide, nous avons réalisé le test n°24. Les résultats expérimentaux indiquent une évolution semblable à celle du test homologue sans additif (n°9, § III.2.2). On observe que le facteur d'équilibre augmente jusqu'à 1 (Figure 3- 41c) et la pression est relativement stable (Figure 3- 41b).

La température de la solution à la sortie de l'absorbeur est aussi supérieure, d'environ 5°C en moyenne, à la valeur observée dans le test sans additif. Cette différence ne semble pas être liée à la différence de concentration car tous les tests de décharge avec additif que nous avons effectués présentent une température de sortie d'absorbeur supérieure à 37°C (Annexe I.7). Or, toutes les gammes de concentrations ont été testées (58 m% à 50 m%).

Autres tests avec le 2EH

Les tests qui ont suivi le précédent n'ont pas montré d'amélioration par rapport à leurs homologues, en ce qui concerne l'échange global de chaleur. On note cependant une amélioration du transfert de masse de même qu'une augmentation plus importante de la température de la solution à la sortie de l'absorbeur. C'est sans doute le problème d'inversion du sens du transfert dans l'absorbeur qui a empêché d'observer une éventuelle amélioration du transfert de chaleur. En effet, les transferts thermiques et massiques étant couplés, on s'attendait à une telle amélioration.

On peut aussi noter quelques hypothèses qui peuvent expliquer en partie ce résultat mitigé:

- ➡ une adhésion de l'alcool à des parois (tête de distribution du générateur, paroi du réservoir de solution car cet alcool est très gras) ;
- ➡ une volatilisation de l'alcool dans les différentes unités (réservoir de solution ou réacteur ou lors du tirage au vide) ;
- ➡ une concentration différentielle dans le réservoir de solution étant donné le fait que la solubilité du 2EH dépend de la concentration de la solution.

III.2.4 Augmentation de la température autour du réservoir de solution

La température d'eau autour du réservoir de solution a été augmentée à 20°C environ. Cela permet d'alimenter l'absorbeur avec une solution de température plus élevée. Cette démarche peut être rapprochée de l'utilisation d'un échangeur de solution (Chapitre 2, § II.3.1.7) qui permet d'augmenter la température de la solution avant son entrée dans l'absorbeur. La chaleur à fournir éventuellement à la solution par le caloporteur, à son entrée dans l'absorbeur est ainsi moindre. Ce sont les tests

n°22 et n°27 qui n'ont cependant pas donné de résultats exploitables (puissance < 0.1 kW).

III.2.5 Récapitulatif et comparaison des tests en décharge

Le Tableau 3- 10 condense les résultats observés pendant les tests de décharge. Les masses d'eau absorbées et présentées dans le tableau sont plus fiables que celles reportées pendant la charge car il n'y a pas de récupération à la fin des tests d'absorption : le fond du réacteur est généralement vide.

Cependant, les quatre valeurs surlignées en gris indiquent deux tests consécutifs entre lesquels la mesure de niveau L4 n'était pas stabilisée avant le début du test suivant (tests n°16 & 15 ; tests n°13 & 14). La masse d'eau indiquée, dans ce cas, est probablement légèrement sous-évaluée pour le premier test et surévaluée pour le second (incertitude : 0.2 kg environ).

III.2.5.1 Transfert de chaleur dans l'absorbeur

La puissance globale échangée étant faible et inexploitable à cause des incertitudes de mesure, nous n'avons pas calculé de coefficient de transfert de chaleur.

III.2.5.2 Masse d'eau absorbée

Bien que les conclusions sur le transfert de masse et de chaleur sur ces tests soient à relativiser pour différentes raisons (durée de test atteignant rarement 3h, conditions initiales différentes, faibles puissances, etc.), on peut observer quelques tendances :

- lorsque la température du caloporteur dans l'évaporateur augmente ou celle du caloporteur dans l'absorbeur diminue, la masse d'eau absorbée de même que la puissance échangée dans les deux échangeurs augmentent. Ce résultat est conforme à l'analyse énergétique du procédé ainsi que les prédictions de la modélisation dynamique ;

- la masse d'eau absorbée est d'autant plus grande que le débit de circulation de la solution est faible et le débit du caloporteur dans l'absorbeur est grand dans la gamme de débit considérée.

- comme sur le désorbeur, la variation de la concentration de la solution dans l'absorbeur pendant les tests est relativement faible (1 à 1.5 m%). Or, la variation de la concentration est un indicateur de la performance de l'absorbeur [24] surtout pour les machines de faible capacité [4].

III.2.5.3 Facteur d'équilibre

Le facteur d'équilibre varie de 0.05 à 0.47 (0.23 en moyenne) pour les tests effectués sans additifs (Tableau 3- 10). Il est surtout influencé par le débit de solution : plus le débit est petit, plus le facteur d'équilibre est grand. Après l'ajout du 2EH, on atteint des facteurs compris entre 0.43 et 1.11 (0.85 en moyenne). L'additif permet donc de multiplier par un facteur supérieur à 3 le facteur d'équilibre d'améliorer ainsi le transfert de masse.

Tableau 3- 10. Récapitulatif des différentes configurations et résultats des tests en décharge.

Numéro du test	Unité	10	11	12	9	16	15	20 ^a	21 ^a	22 ^a	13	14	23 ^b	24 ^b	25 ^b	26 ^{a,b}	27 ^b
Date	-	13-sep	14-sep	14-sep	14-sep	16-sep	16-sep	19-sep	20-sep	20-sep	21-sep	21-sep	22-sep	22-sep	23-sep	23-sep	23-sep
Début effectif du test	h:min	17:45	10:20	13:57	17:35	13:38	16:54	16:49	09:26	15:30	17:02	18:42	14:37	17:27	09:24	13:23	16:02
Fin effective du test	h:min	19:15	13:30	16:40	19:37	16:12	18:56	19:07	12:27	19:18	18:04	19:43	16:45	19:32	11:36	14:58	17:28
Durée du test	h	1.50	3.17	2.72	2.03	2.57	2.03	0.10	0.13	0.16	1.03	1.02	0.09	0.09	0.09	0.07	0.06
Concentration initiale de solution	m%	57.7	57.2	56.1	54.7	57.1	55.5	58.0	57.2	56.7	57.4	56.8	57.6	56.0	55.0	55.0	54.1
Concentration finale de solution	m%	57.1	56.1	54.7	53.9	55.5	54.9	57.2	56.7	55.0	56.8	56.0	56.0	55.0	54.1	53.2	52.7
Température entrée absorbeur	°C	26	26.2	22.1	22.1	26.2	22.1	22.2	26.3	26.4	26.2	22	22.1	22.1	26.1	26.25	26.2
Température entrée évaporateur	°C	15	15.1	15.1	15.1	20.1	20.1	15.1	15.1	20.1	20.1	20.1	15.1	15.1	20.1	20.1	20.1
Débit d'eau dans l'absorbeur	kg· h ⁻¹	720	360	720	360	720	360	360	360	360	360	720	720	360	360	360	360
Débit d'eau dans l'évaporateur	kg· h ⁻¹	360	360	720	720	720	360	720	360	720	720	360	720	720	720	720	720
Débit de solution	l· h ⁻¹	14.3	43.5	42.9	22.6	44.3	44.3	20.3	43.2	43.7	22.2	22.9	42.4	22.1	22.4	22.0	23.5
Débit d'eau (absorbat)	l· h ⁻¹	47.0	22.4	21.7	42.4	46.2	46.2	44.7	23.0	21.6	21.2	22.6	22.5	46.4	22.6	21.8	21.4
Température entrée bain RE	°C	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.3	10.3	10.4	10.4	10.5	10.5	10.4	10.3	10.3
Température entrée bain RS	°C	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.0	19.0	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	19.8
Débit d'eau bain RE	l· s ⁻¹	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.55	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
Débit d'eau bain RS	l· s ⁻¹	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.41	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
Volume initial d'eau dans le RE	l	32.7	32	30.5	28.3	31.9	29.6	33.1	32.1	31.4	32.4	31.5	32.6	30.3	28.9	28.9	27.5
Volume final d'eau dans le RE	l	31.9	30.5	28.3	27.2	29.6	28.7	32.1	31.4	28.8	31.5	30.3	30.3	28.9	27.5	26	25.2
Volume d'eau transférée au RE	l· h ⁻¹	-0.8	-1.5	-2.2	-1.1	-2.3	-0.9	-1.0	-0.7	-2.6	-0.9	-1.2	-2.3	-1.4	-1.4	-2.9	-2.3
Masse d'eau échangée évaluée	kg	-0.8	-1.5	-2.2	-1.1	-2.3	-0.9	-1.0	-0.7	-2.6	-0.9	-1.2	-2.3	-1.4	-1.4	-2.9	-2.3
Masse d'eau échangée/h	kg· h ⁻¹	-0.53	-0.47	-0.81	-0.54	-0.90	-0.44	-0.43	-0.23	-0.68	-0.87	-1.18	-1.08	-0.67	-0.64	-1.83	-1.60
Uac moyen	W· °C ⁻¹	271	203	209	263	323	287	320	300	164	148	130	234	253	167	147	160
epsilon moyen	-	0.44	0.13	0.23	0.29	0.12	0.06	0.20	0.05	0.13	0.46	0.47	0.43	0.69	0.96	1.11	1.06
Qg moyen	kW	-0.05	0.07	-0.07	0.00	0.00	-0.03	-0.02	-0.25	0.04	-0.11	-0.19	-0.20	-0.04	0.02	-0.06	-0.06
Qc moyen	kW	0.25	0.36	0.51	0.34	0.59	0.40	0.31	0.14	0.49	0.59	0.55	0.66	0.40	0.57	0.49	0.46
Énergie absorbeur	kWh	-0.1	0.2	-0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.7	0.2	-0.1	-0.2	-0.4	-0.1	0.0	-0.1	-0.1
Énergie condenseur	kWh	0.41	1.14	1.38	0.70	1.55	0.81	0.71	0.42	1.85	0.62	0.56	1.40	0.83	1.25	0.78	0.66

^a fonctionnement de l'absorbeur en co-courant

^b utilisation de l'additif 2EH

RE : réservoir d'eau - RS : réservoir de solution.

III.3 Autres observations : corrosion, cristallisation, circulation, dispersion et stratification dans le réservoir de solution

Des observations sur la corrosion dans le générateur, la cristallisation et la circulation dans le réservoir de solution sont présentées à l'Annexe I.6.

III.4 Conclusion de l'étude expérimentale

Le prototype expérimental de stockage de chaleur par absorption basé sur l'absorption de l'eau par le LiBr a été construit et testé dans des conditions de fonctionnement envisageables dans le bâtiment. Il a une capacité de stockage théorique de 8 kWh devant être restitués à une température moyenne de 30°C. Une importante instrumentation a été mise en œuvre afin de mesurer l'évolution des variables du système (températures, pressions, volume et masse d'eau et de solution, concentrations de solution, débits, etc.) à l'intérieur ou à l'extérieur du procédé.

Un plan d'expérience a été construit en utilisant sept variables à deux niveaux, compatibles avec une utilisation domestique et des capteurs solaires plans. 16 tests (8 de charge et 8 de décharge) ont été ainsi préparés et réalisés en régime statique. Plusieurs autres tests ont été annexés à ce plan d'expériences pour des besoins spécifiques. Quand bien même l'objectif initial des tests n'a pas toujours été atteint, les tests réalisés permettent de tirer plusieurs conclusions intéressantes et utiles pour la poursuite de l'étude :

➡ Les tests de charge sont tout à fait satisfaisants avec une quantité maximale d'énergie chargée de 13 kWh et des puissances de charge pouvant atteindre 5 kW. Les pertes thermiques du réacteur sont très importantes car elles peuvent atteindre 33% de la chaleur chargée. Ces tests ont permis d'identifier le débit de solution dans le désorbeur ainsi que la température de l'eau de la source froide dans le condenseur comme les principaux facteurs influents sur la masse d'eau désorbée. Le débit de vapeur maximal condensé est compris entre 1.7 et 1.9 l · h⁻¹. En particulier, l'augmentation du débit de solution augmente le coefficient de transfert thermique du désorbeur. Le test en dynamique confirme l'idée qu'il est nécessaire d'assurer une température minimale de la source chaude avant de démarrer le procédé pour que la désorption soit effective et efficace. En l'occurrence, une température de source chaude de 70°C environ semble nécessaire. Dans les simulations dynamiques, une valeur de 50 à 60°C avait été proposée. Cet écart est en partie liée au fait que les pertes thermiques du réacteur vers l'ambient sont plus importantes qu'initialement imaginées. Pour chaque test (conditions des sources chaude et froide fixées), le changement de concentration de la solution pendant un test ne semble pas avoir d'influence sur l'écart de concentration obtenu au désorbeur. Cet écart est relativement faible (entre 1 et 2 m% en général), ce qui est lié (au moins en partie) au fait que le dimensionnement du désorbeur n'est pas suffisamment optimisé. En effet, les transferts thermiques du désorbeur sont si faibles (60-150 W · °C⁻¹ contre

400 W · °C⁻¹ attendu) que l'écart de température entre le caloporteur et la solution est très élevé (25-30°C). En conséquence, la montée en température de la solution est limitée d'où la faible variation de concentration entre l'entrée et la sortie du désorbeur.

➡ La circulation de la solution dans le réservoir de solution pendant les tests de charge s'apparente à un écoulement de type piston. Mais quelques heures après les tests, on observe une meilleure homogénéisation de la solution dans le réservoir. Dans un réservoir de plus grande taille, ce qui sera le cas dans l'habitat, l'effet de l'écoulement piston sera moins perceptible. En effet, le débit de solution circulée devrait être du même ordre de grandeur que dans les tests. Or la taille du réservoir de solution sera plus grande. Le temps de séjour moyen de la solution circulée dans le réservoir sera donc plus grand et le système sera à l'arrêt (le soir) avant que la solution revenue dans le réservoir ne soit renvoyée au désorbeur. On aura donc une meilleure homogénéisation de la solution dans le réservoir avant le début d'une autre journée de charge. Cette hypothèse est d'autant plus pertinente que l'entrée et la sortie de la solution du réservoir seront éloignées.

➡ La cristallisation observée dans le réservoir de solution est anarchique. La présence des cristaux le long des parois n'a pas facilité une bonne évaluation de la masse/volume de cristal formé. Il est cependant certain que la quantité de cristal formé est de très loin supérieure à celle qui est attendue en considérant la concentration globale de la solution et sa température. Il y a donc soit un déplacement de la courbe de saturation dû aux produits de corrosion présents dans le réservoir ou simplement une mauvaise connaissance de la courbe de solubilité du LiBr comme en témoignent les écarts entre les courbes présentées dans la littérature (voir Chapitre 1, § VI.1.4) ; la solubilité est peut-être plus faible que ce que donnent les résultats expérimentaux retenus dans la littérature. Elle serait ainsi plus proche des valeurs expérimentales mesurées dans le cadre du projet PROSSIS par le LAGEP [30]. L'étude de la maîtrise de la cristallisation dans le réservoir de solution reste donc à approfondir. Toujours à propos de la cristallisation, il a été noté que la formation du cristal n'est pas immédiate lorsque la solution a atteint la limite de solubilité, ce qui n'est pas nouveau [31]. C'est une cinétique lente. Cette remarque réduit, sans les éliminer, les craintes de cristallisation dans le désorbeur ou dans les tubes lorsque la solution supersaturée sort par exemple du désorbeur, ce que nous avons observé pendant nos tests.

➡ Les résultats des tests en absorption indiquent que l'absorption fonctionne puisque la température de sortie de la solution de l'absorbeur est généralement supérieure à 30°C, ce qui permettrait d'assurer les besoins de chauffage. Cependant, les transferts de chaleur dans l'absorbeur sont faibles et ne permettent pas la récupération de la chaleur à cause d'une conception inadaptée de l'absorbeur. Les différentes tentatives d'améliorations des transferts thermiques (absorbeur en co-

courant, utilisation de l'additif 2EH, augmentation de la température du réservoir de solution) n'ont pas permis d'atteindre les puissances de décharge souhaitées. Cependant, l'utilisation de l'additif a permis d'augmenter et temporairement, les transferts de chaleur et de masse. Une conception beaucoup plus adaptée des échangeurs de chaleur est nécessaire. Les tests avec un réservoir de solution à température ambiante (20°C) nous conduisent cependant à tempérer les attentes des apports d'un récupérateur de chaleur sur les solutions si aucune amélioration n'est apportée sur la conception même de l'absorbeur. Le réservoir de solution se comporte comme un réacteur bien agité (bonne diffusion de la matière) pendant les tests de décharge.

➡ Cette étude expérimentale confirme bien l'agressivité du LiBr sur de nombreux matériaux y compris le laiton lorsqu'aucun inhibiteur de corrosion n'est utilisé. Les produits de la corrosion se retrouvent précipités, notamment dans le réservoir de solution. Ceci a pu modifier les équilibres de solubilité ou constituer des sites de nucléation favorisant la cristallisation. Le problème de transfert thermique dans les tests d'absorption, ne semble pas, a priori, une conséquence de cette corrosion : de faibles transferts thermiques sont observés dès les premières expériences.

➡ La conception du prototype est telle qu'on peut transférer le condensat formé sur les parois du réacteur vers le réservoir de solution sans ouvrir aucune des deux unités. Cependant, le besoin d'évaluation de la masse de ce condensat, conduit à ouvrir le réacteur pour le récupérer après les tests de charge. Il faut ensuite ouvrir le réservoir de solution pour y introduire le condensat. Ceci a pu favoriser la corrosion et être aussi une source de pertes de matière. L'alimentation par débordement des échangeurs a pu conduire à des performances moindres, que cela soit en désorption ou en absorption, car ce type d'échangeur est très sensible à la répartition du film sur la paroi de l'échangeur. Une amélioration est donc à envisager à ce propos de même que des efforts pour réduire les pertes thermiques du réacteur. Le mauvais fonctionnement des deux mesures de niveaux associées à la solution (L1 et L2), notamment la mesure de niveau dans l'assiette sous le générateur n'a pas permis une utilisation de l'automatisme prévu. Il a d'ailleurs été source de difficulté dans les premiers tests, notamment le débordement de l'assiette. Par ailleurs, la mesure de niveau dans le réservoir d'eau met du temps pour se stabiliser (parfois près d'une heure lors des tests de décharge) lorsque des perturbations sont engendrées dans le réservoir d'eau (pompage et/ou arrivée de l'eau). Des délais d'attente nécessaires entre deux tests consécutifs de décharge sont ainsi rallongés. Nous recommandons pour les tests à venir, que soient relevé au début et à la fin de chaque test, l'index (lecture du débit cumulée) sur chaque débitmètre afin d'éviter les approximations numériques par le calcul d'intégrale au moment des comparaisons des mesurées données par différentes méthodes (transferts de masse). L'échangeur serpentin installé autour du réservoir

d'eau ne permet pas de descendre à une température sous 12°C dans le réservoir. Un changement de cet échangeur est nécessaire pour étudier les fonctionnements du système qui font intervenir des basses températures dans l'absorbeur. Plus généralement, ce problème pose la question de la source de chaleur basse température à utiliser en hiver. Il faudrait en effet que sa température soit supérieure à celle du réservoir d'eau pour que l'évaporation puisse se faire. On peut toutefois envisager d'autres dispositifs comme l'utilisation de l'évaporation flash pour contourner ce problème.

Le fait que les tests n'aient pas pu être faits dans les mêmes conditions initiales et finales (concentration et température dans le réservoir de solution notamment), rendent quelque peu non pertinente l'utilisation des plans d'expérience pour l'exploitation des résultats. Cependant, l'utilisation des plans d'expérience a permis de faire une gamme de test assez représentatif des sollicitations du procédé.

Une amélioration du modèle dynamique apparaît nécessaire pour prendre en compte différents aspects tels que la variation des coefficients de transfert thermique en fonction du débit de solution.

L'objectif de cette étude expérimentale était de démontrer la faisabilité d'un stockage de chaleur thermique à long terme basé sur un stockage par absorption à haute densité énergétique. Cet objectif a été partiellement atteint car la charge du procédé a pu être réalisée et la décharge a montré la faisabilité du chauffage (production d'une température suffisante dans l'absorbeur). Cependant, à cause d'une conception inadaptée de l'absorbeur, la chaleur n'a pas pu être valorisée.

Références

- [1] Projet ANR Stock-E PROSSIS. Compte-rendu de la 8ème réunion du 04/03/2009 au CEA Grenoble.
- [2] Bo S, Ma X, Lan Z, Chen J, Chen H. Numerical simulation on the falling film absorption process in a counter-flow absorber. *Chemical Engineering Journal*.156(3):607-12.
- [3] Jani S, Saidi MH, Mozaffari AA, Heydari A. Modeling Heat and Mass Transfer in Falling Film Absorption Generators. *Scientia Iranica*. 2004;11:81-91.
- [4] Fujita T. Falling liquid films in absorption machines. *International Journal of Refrigeration*. 1993;16(4):282-94.
- [5] Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages. Les laitons.
http://www.cuivre.org/contenu/docs/doc/pdf/metallurgie/03_laitons.pdf.
- [6] Dieter Behrens GK, Reiner Eckermann. *Dechema corrosion handbook: corrosive agents and their interaction with materials. Chlorine dioxide, seawater*. Frankfurt: VCH; 1992.
- [7] Arnaud D, Barbery J, Biais R, Fargette B, Naudot P. Propriétés du cuivre et de ses alliages. *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*, 1985.
- [8] Projet ANR Stock-E PROSSIS. Compte-rendu de la 10ème réunion du 07/07/2009 au CEA-INES (Bourget du Lac). Présentation du LAGEP.
- [9] Lee RJ, DiGuilio RM, Jeter SM, Teja AS. Properties of lithium bromide-water solutions at high temperatures and concentrations. II. Density and viscosity. *ASHRAE Transactions*. 1990;96:709-14.
- [10] Goupy J. *Introduction aux plans d'expériences*. 2nd ed. Paris: Dunod, 2001.
- [11] Goupy J. *Plans d'expériences*. *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, 1997.
- [12] Heimrath R, Haller M. The Reference Heating System, the Template Solar System of Task 32. IEA Solar Heating and Cooling programme "Advanced storage concepts for solar and low energy buildings", 2007. http://www.iea-shc.org/publications/downloads/task32-Reference_Heating_System.pdf.
- [13] Projet ANR Stock-E PROSSIS. Compte-rendu de la 12ème réunion du 09/11/2009 au LOCIE (Bourget du Lac). Présentation de la CIAT.
- [14] Whalley PB. Falling film evaporation. Introduction and design principles. HTFS-DR47, Part 1 (AERE-R8990). 1978.
- [15] Whalley PB. Falling film evaporation. Liquid distribution in falling film evaporators. HTFS-DR47, Part 6 (AERE-R8995). 1978.
- [16] Liu BQ, Le Goff P. Contacteur gaz-liquide à film ruisselant sur plaque plane pour évaporation, absorption et désorption [A falling film gas-liquid contactor for evaporation, absorption, desorption on a flat surface]. *Revue Generale de Thermique*. 1992;31(n°364):245-52.
- [17] Herold KE, Radermacher R, Klein SA. *Absorption Chillers and Heat Pumps*. Boca Raton: CRC Press Inc, 1996.
- [18] Florides GA, Kalogirou SA, Tassou SA, Wrobel LC. Design and construction of a LiBr-water absorption machine. *Energy Conversion and Management*. 2003;44(15):2483-508.
- [19] Morioka I, Kiyota M. Absorption of Water Vapor into a Wavy Film of an Aqueous Solution of LiBr. *JSME International Journal, Series B: Fluids and Thermal Engineering*. 1991;34(2):183-8.
- [20] Kim KJ, Berman NS, Chau DSC, Wood BD. Absorption of water vapour into falling films of aqueous lithium bromide. *International Journal of Refrigeration*. 1995;18(7):486-94.
- [21] Medrano M, Bourouis M, Coronas A. Absorption of water vapour in the falling film of water-lithium bromide inside a vertical tube at air-cooling thermal conditions. *International Journal of Thermal Sciences*. 2002;41(9):891-8.
- [22] Andberg JW, Vliet GC. Design Guidelines for Water-Lithium Bromide Absorbers. *ASHRAE Transactions*. 1983;89 (Part 1B):220-32.

- [23] Ziegler F, Grossman G. Heat-transfer enhancement by additives. *International Journal of Refrigeration*. 1996;19(5):301-9.
- [24] Hihara E, Saito T. Effect of surfactant on falling film absorption. *International Journal of Refrigeration*. 1993;16(5):339-46.
- [25] Fu Lin SJ, Shigang Z. Experimental study on vertical vapor absorption into LiBr solution with and without additive. *Applied Thermal Engineering*. 31(14-15):2850-4.
- [26] Glebov D, Gustafsson M, Setterwall F. Marangoni instability analysis in LiBr/H₂O-additive system for water vapor absorption. *Chemistry and Computational Simulation Butlerov Communications*. 2002;2(6):61-6.
- [27] Kim KJ, Berman NS, Wood BD. The interfacial turbulence in falling film absorption: effects of additives. *International Journal of Refrigeration*. 1996;19(5):322-30.
- [28] Kim KJ, Berman NS, Wood BD. Absorption of water vapor into LiBr solutions with 2-ethyl-1-hexanol. *AIChE Journal*. 1996;42(3):884-8.
- [29] Rush WF. Field testing of additives. *Proceedings of the Symposium on Absorption Air Conditioning*; 1968 Feb; Chicago, Illinois. American Gas Association; 1968.
- [30] Projet ANR Stock-E PROSSIS. Compte-rendu de la 11ème réunion du 17/09/2009 au CEA-INES (Bourget du Lac). Présentation du LAGEP.
- [31] Duvall KN, Dirksen JA, Ring TA. Ostwald-Meyers metastable region in LiBr crystallization-comparison of measurements with predictions *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001;239(2):391-8

Chapitre 4

***COMPARAISON
EXPÉRIMENTALE
DE LA
MODÉLISATION
DU PROCÉDÉ***

I. Amélioration du modèle

Au regard des résultats expérimentaux, plusieurs améliorations s'avèrent nécessaires pour la validation de la modélisation qui a été développée et présentée au Chapitre 2. Bien qu'on puisse tirer quelques remarques des tests de décharge, le présent propos porte essentiellement sur la phase de charge.

Les principales améliorations à faire portent sur :

➡ le coefficient de transfert thermique des échangeurs : le coefficient d'échange global du désorbeur a été supposé constant dans les simulations initiales, notamment parce que nous n'avons pas trouvé dans la littérature de corrélation rendant compte du transfert de chaleur dans un désorbeur en film tombant, et plus généralement dans un désorbeur utilisant une solution aqueuse de LiBr. Comme cela a été vérifié expérimentalement au Chapitre 3 (§ III.1.3.2), ce coefficient augmente significativement avec le débit de la solution et le nombre de Reynolds.

➡ le facteur d'équilibre : l'évaluation du facteur d'équilibre dans un désorbeur n'ayant fait l'objet d'aucune publication scientifique en notre connaissance (nous en avons identifié une sur un absorbeur à film tombant en régime permanent [1]), il s'avère également utile de le modéliser en fonction des conditions opératoires.

➡ le réservoir de solution : la concentration de la solution à la sortie du réservoir de solution est inférieure à la concentration globale (Chapitre 3 ; Annexe I.6). Si la stratification n'a pas pu être démontrée dans le réservoir de solution à l'arrêt, nous avons cependant mis en évidence le fait que la concentration n'est pas homogène dans le réservoir pendant les tests de charge et que le réservoir se comporte alors comme un réacteur à écoulement du type piston.

Compte tenu de la précision des résultats expérimentaux, nous n'allons pas élaborer un modèle de coefficient de transfert thermique ni de facteur d'équilibre à partir de ces résultats. Nous utiliserons pour la validation, la valeur moyenne calculée de ces deux paramètres pour chacun des tests présentés.

Pour l'écoulement dans le réservoir de solution, nous introduisons un modèle simplifié. Le temps de séjour moyen de la solution dans le réservoir de stockage est introduit comme nouveau paramètre. Il est défini comme le rapport du volume de solution situé entre le point d'entrée de solution dans le réservoir et la surface de la solution sur le débit moyen de solution (62):

$$\tau = \frac{\text{Volume moyen de solution au-dessus de l'entrée}}{\text{Débit moyen de solution}} \quad (62)$$

Une telle définition suppose un volume mort entre le fond du réservoir et le niveau de l'entrée de solution dans le réservoir (environ 20 cm dans notre cas, Figure 3-11).

Ainsi, la concentration de la solution sortant du réservoir est constante tant que la durée de la charge n'a pas atteint le temps de séjour moyen. Au-delà, la concentration de la solution sortant du réservoir à un instant t correspond à celle de la solution y entrant à $t - \tau$ (éq. (63)):

$$\begin{cases} x_{1o}(t) = x_{1o}(t=0) & \text{si } t \leq \tau \\ x_{1o}(t) = x_{2o}(t - \tau) & \text{si } t > \tau \end{cases} \quad (63)$$

Cette modification n'est utile que pour des petits réservoirs de stockage c'est-à-dire susceptibles de connaître un temps de séjour moyen inférieur à une journée de charge. Typiquement, pour un débit de $43 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ (débit maximum utilisé pendant nos expériences), il faudrait un réservoir de stockage de moins de 0.50 m^3 pour une journée de charge de plus de 11 h pour que ce complément soit utile. C'est le cas du prototype mais probablement pas du procédé réel installé dans une maison. Le point faible de cette amélioration est le passage possiblement brusque des concentrations de l'instant $t = \tau$ à l'instant $t = \tau + dt$.

II. Comparaison expérimentale du modèle

II.1 Confrontation du modèle avec les tests de charge

II.1.1 Évaluation et identification des paramètres

Les deux tests de charge (n°6 & 17) présentés en détail dans le Chapitre 3 sont utilisés ici pour la vérification du modèle, le premier étant un test en statique et le second en dynamique. Le test en dynamique (n°17) est considéré sur une période de 3h30 qui correspond à la période entre le début et la fin de la charge (Figure 3-27, 11h-14h30). Un troisième test (n°3), avec un débit de solution double des deux premiers et donc un coefficient de transfert thermique bien différent (Tableau 4- 1) est aussi retenu pour vérifier la robustesse de la prédiction.

Tableau 4- 1. Principaux paramètres utilisés dans les simulations.

	Paramètre		Unité	n°6	n°3	n°17
Mesuré	Débit de circulation de la solution	v_{10}	$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	22.0	44.4	22.4
	Débit du caloporteur dans le désorbeur	v_g	$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	720	360	360
	Débit du caloporteur dans le condenseur	v_c	$\text{l} \cdot \text{h}^{-1}$	360	720	360
	Température d'entrée du caloporteur désorbeur	T_{gi}	$^{\circ}\text{C}$	89	75	-
	Température d'entrée du caloporteur condenseur	T_{ci}	$^{\circ}\text{C}$	20.1	20.1	20.1
Calculé	Coefficient de transfert thermique du désorbeur	UA_2	$\text{kW} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	0.072	0.145	0.075
	Coefficient de transfert thermique du condenseur	UA_3	$\text{kW} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	0.156	0.220	0.309
	Facteur d'équilibre	α	-	0.77	0.28	0.59
	Temps de séjour	τ	h	1.2	0.68	1.6

Le détail des calculs de ces paramètres et de tous les autres paramètres secondaires calculés à partir des géométries et propriétés des composants est présenté à l'annexe J. Le débit, le coefficient global de transfert thermique et le facteur d'équilibre sont les valeurs moyennes mesurées pour chaque test. Le coefficient global de transfert thermique est pratiquement le même pour les deux tests dont le débit d'alimentation du désorbeur en solution est le même (n°6 & 17). Le coefficient de transfert de chaleur du condenseur cependant double pratiquement en passant du test n°6 au n°17. A titre indicatif, la température moyenne du caloporteur à l'entrée du désorbeur pour le test n°17 est de 93°C .

Pour ce qui est de la concentration initiale de la solution, nous avons aussi pris la valeur mesurée en début de test.

Le modèle est prévu pour recevoir comme entrée des données météorologiques ; et c'est à partir de ces données que sont calculées les températures d'entrée du désorbeur/condenseur, en prenant en compte les surfaces de capteurs solaires et les besoins du bâtiment. Or, pour les expérimentations, les températures à l'entrée des échangeurs sont imposées. Une légère adaptation permet donc de fournir au modèle les valeurs des températures d'entrée de chaque échangeur.

II.1.2 Comparaison du modèle avec l'expérience

II.1.2.1 Test de charge statique n°6

Les résultats obtenus par la simulation sont qualitativement et quantitativement assez satisfaisants au niveau du comportement thermique (Figure 4- 1).

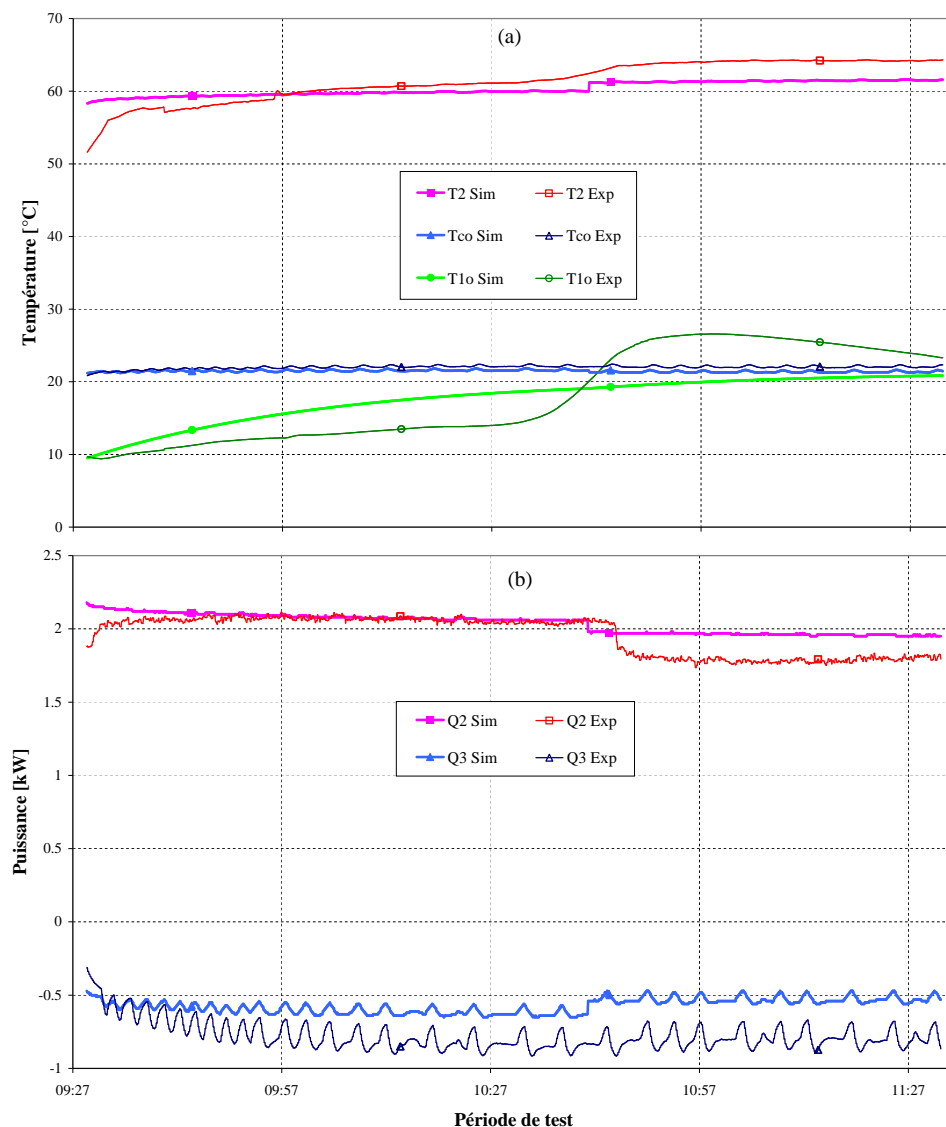


Figure 4- 1. Comparaison des températures et puissances observées et simulées (test de charge statique n°6, 16/09/2011).

Les insuffisances majeures concernent la température de la solution sortant de son réservoir T_{10} (Figure 4- 1a) et la puissance échangée au condenseur Q_3 (Figure 4- 1b). Le modèle suppose en effet que la température dans le réservoir de solution est

homogène malgré l'écoulement du type piston. Les allures de ces deux températures sont donc différentes bien que leur valeur moyenne sur la durée du test soit similaire. En ce qui concerne la puissance Q_3 échangée dans le condenseur, la valeur mesurée est plus grande que celle simulée. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le condenseur reçoit aussi de la chaleur par rayonnement de la part du désorbeur, et cette charge supplémentaire n'a pas été prise en compte dans la modélisation. L'écran anti-rayonnement (Figure 3-10) qui a été prévu est malheureusement réalisé dans le même matériau que la calandre du réacteur (acier inoxydable) ce qui fait que son rôle a été amoindri.

En conséquence, la pression P_2 mesurée dans le réacteur est un peu plus grande que celle simulée (Figure 4- 2a). Il est aussi vrai qu'il existe toujours un gradient de pression entre le désorbeur et le condenseur, ce que néglige le modèle qui suppose la pression uniforme dans le réacteur.

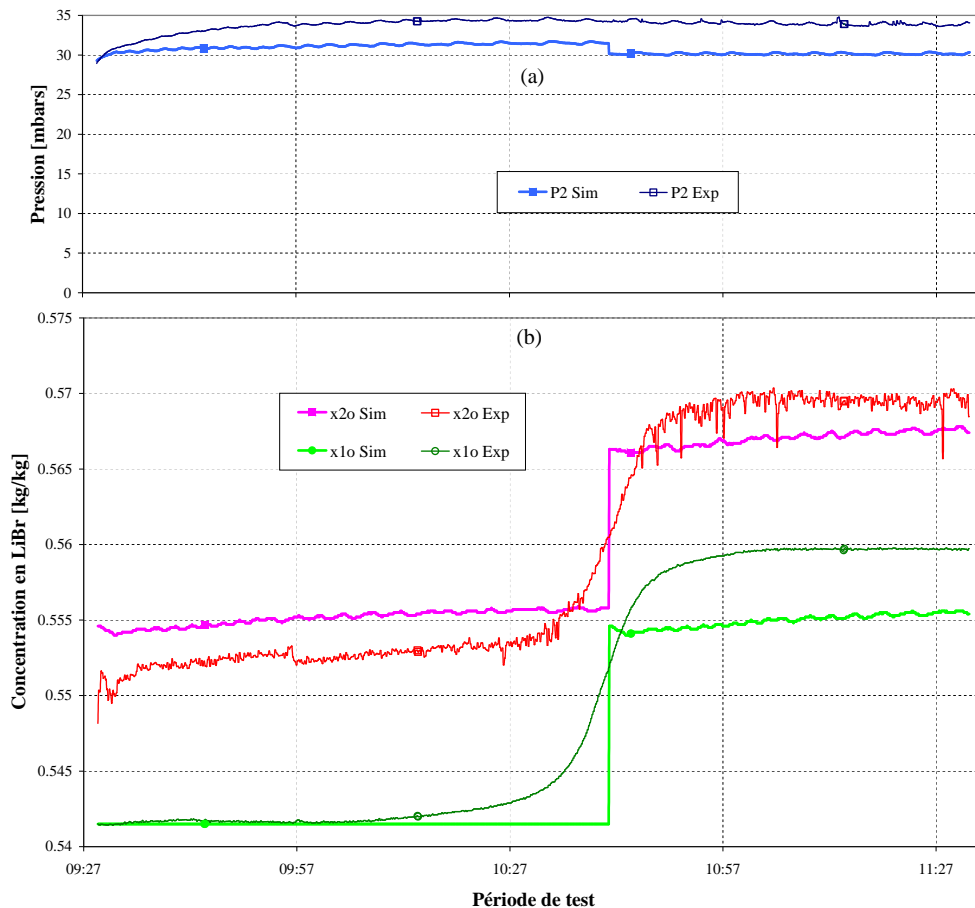


Figure 4- 2. Comparaison des concentrations et de la pression dans le réacteur calculées et observées (test de charge statique n°6, 16/09/2011).

L'évolution de la concentration à l'entrée ($x_{2i} = x_{10}$) et à la sortie (x_{2o}) du désorbeur est présentée à la Figure 4- 2b. Le modèle d'écoulement piston simplifié ne permet pas de bien décrire l'évolution de la concentration entrant dans le désorbeur, et par conséquent celle qui en sort. Une des raisons de cette différence vient du passage brusque, à 10h40 environ, de la concentration de 54.2 m% à 55.4 m%,

principale lacune de la simplicité du modèle adopté. En effet dans la réalité, il y a une transition entre les « couches » de concentrations différentes dans le réservoir. Ces raisons expliquent donc le fait que la valeur simulée de la concentration de la solution entrant dans le désorbeur soit inférieure à celle qui est observée expérimentalement. L'écart entre les concentrations de la solution à l'entrée et la sortie du désorbeur est qualitativement satisfaisant car restant constant pendant tout le test. Cependant, sa valeur est légèrement plus grande que l'écart observé expérimentalement, à cause du fait que la pression simulée est plus faible que la pression observée. Une meilleure prise en compte des charges thermiques du condenseur permettra de rapprocher l'écart expérimental et celui simulé.

Les écarts entre les variables observées et simulées sont résumés dans le Tableau 4- 2. Les écarts relatifs sont calculés en considérant les données expérimentales comme référence. L'écart absolu moyen est ici la moyenne des valeurs absolues des écarts. Les valeurs des deux premières minutes de simulation ne sont pas prises en compte car elles dépendent des valeurs d'initialisation (question purement numérique). Les écarts maximaux correspondants à la puissance échangée au condenseur ne sont pas calculés à cause des fluctuations importantes des valeurs mesurées de ces paramètres.

Tableau 4- 2. Écarts entre variables observées et variables simulées (test n°6).

Paramètre étudié	Écart absolu moyen	Écart absolu maximal	Écart relatif moyen	Écart relatif maximal
$ T_{2, \text{exp}} - T_{2, \text{sim}} $	1.8 °C	3 °C	3%	5%
<i>Incertitude*</i>	0.4 °C	0.4 °C	1%	1%
$ T_{10, \text{exp}} - T_{10, \text{sim}} $	3.8 °C	6.6 °C	22%	32%
<i>Incertitude</i>	0.4 °C	0.4 °C	3%	4%
$ Q_{2, \text{exp}} - Q_{2, \text{sim}} $	0.08 kW	0.20 kW	5%	12%
<i>Incertitude</i>	0.34 kW	0.35 kW	18%	20%
$ Q_{3, \text{exp}} - Q_{3, \text{sim}} $	0.21 kW	-	26%	-
<i>Incertitude</i>	0.16 kW		20%	
$ P_{2, \text{exp}} - P_{2, \text{sim}} $	3 mbar	4.5 mbar	9%	13%
<i>Incertitude</i>	0.5 mbar	0.5 mbar	2%	2%

* Incertitudes de mesure.

Les résultats présentés dans le Tableau 4- 2 indiquent bien qu'une amélioration reste à apporter à la modélisation des phénomènes dans le réservoir de solution car les écarts y sont les plus importants. Cependant, cette insuffisance ne semble pas beaucoup affecter les autres variables qui demeurent acceptables.

Les variations du coefficient de transfert thermique notamment du désorbeur pendant tout le test est cependant la principale source de différence entre valeurs expérimentale et valeurs simulées comme ce sera montré à la section III.

II.1.2.2 Test de charge statique n°3

Les évolutions des variables obtenues pour le test de charge statique n°3 sont données à la Figure 4- 3. La prédiction du modèle présente le même niveau de qualité que pour le test n°6. Elle rend mieux compte de la concentration de la solution à la sortie du réservoir de solution. Les fluctuations de la puissance échangée dans le désorbeur $Q_{2 \text{ Exp}}$ entre 11h10 et 11h20 sont liées à une augmentation du coefficient de transfert thermique du désorbeur due à une augmentation du débit, ce qui n'est pas pris en compte dans le modèle qui considère un débit moyen pour tout le test.

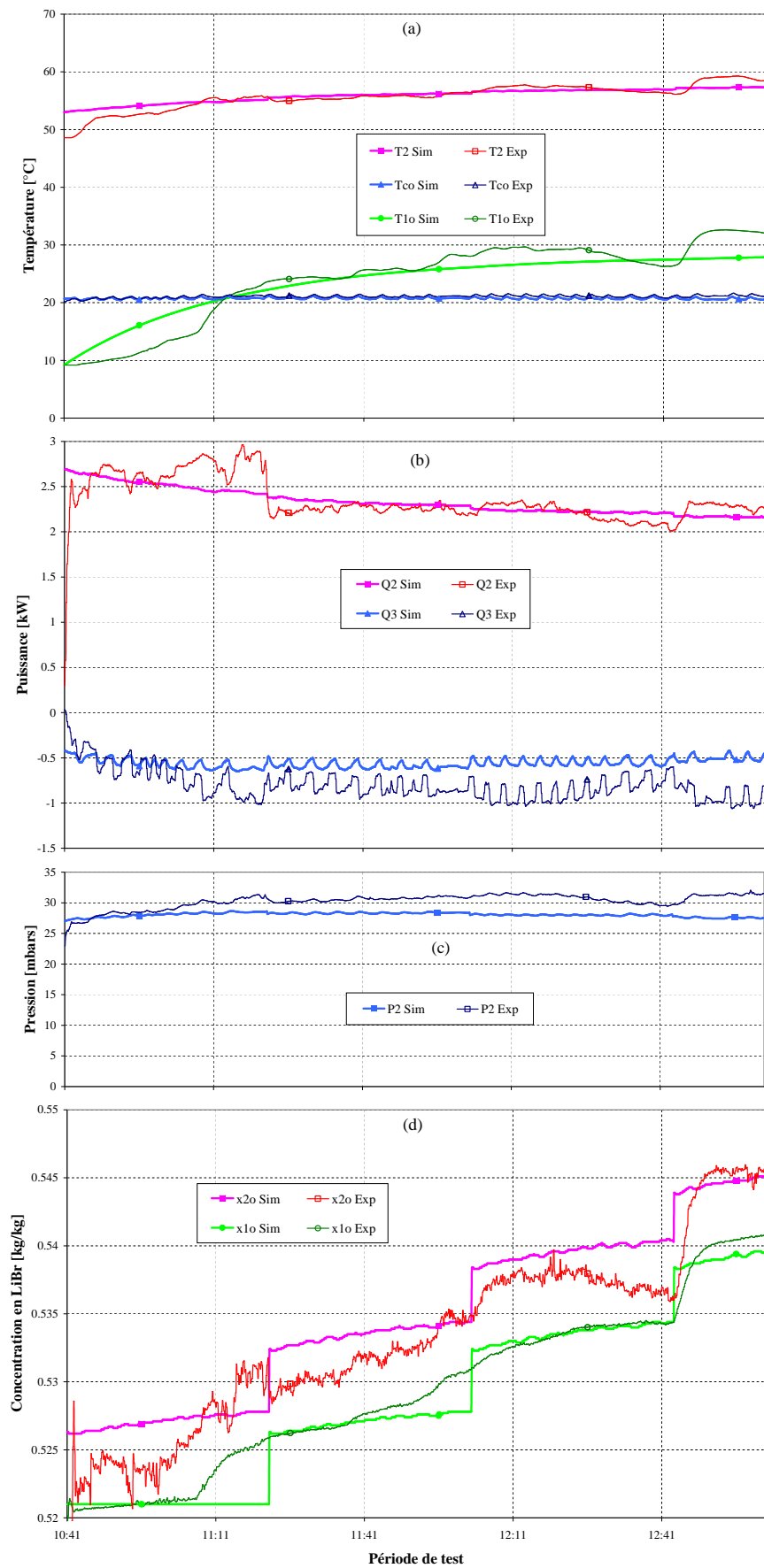


Figure 4- 3. Comparaison des variables observées et simulées (test de charge n°3, 15/09/2011).

II.1.2.3 Test de charge dynamique n°17

Les résultats obtenus par la simulation sont qualitativement et quantitativement assez représentatifs du comportement thermique pour le test n°17 (Figure 4- 4, Tableau 4- 3).

Comme dans les tests en statique, et pour les raisons précédemment avancées, la température de la solution sortant du réservoir est la moins bien reproduite par le modèle. Les écarts entre les températures et puissances simulées au niveau du désorbeur (T_2 , Q_2) au début et en fin de charge s'expliquent notamment par une forte variation du coefficient de transfert thermique et du facteur d'équilibre observés (Figure 3- 31 ; Figure 3- 34) au début et à la fin de la charge, surtout les 30 premières et 30 dernières minutes, alors que le modèle assume constantes ces deux variables.

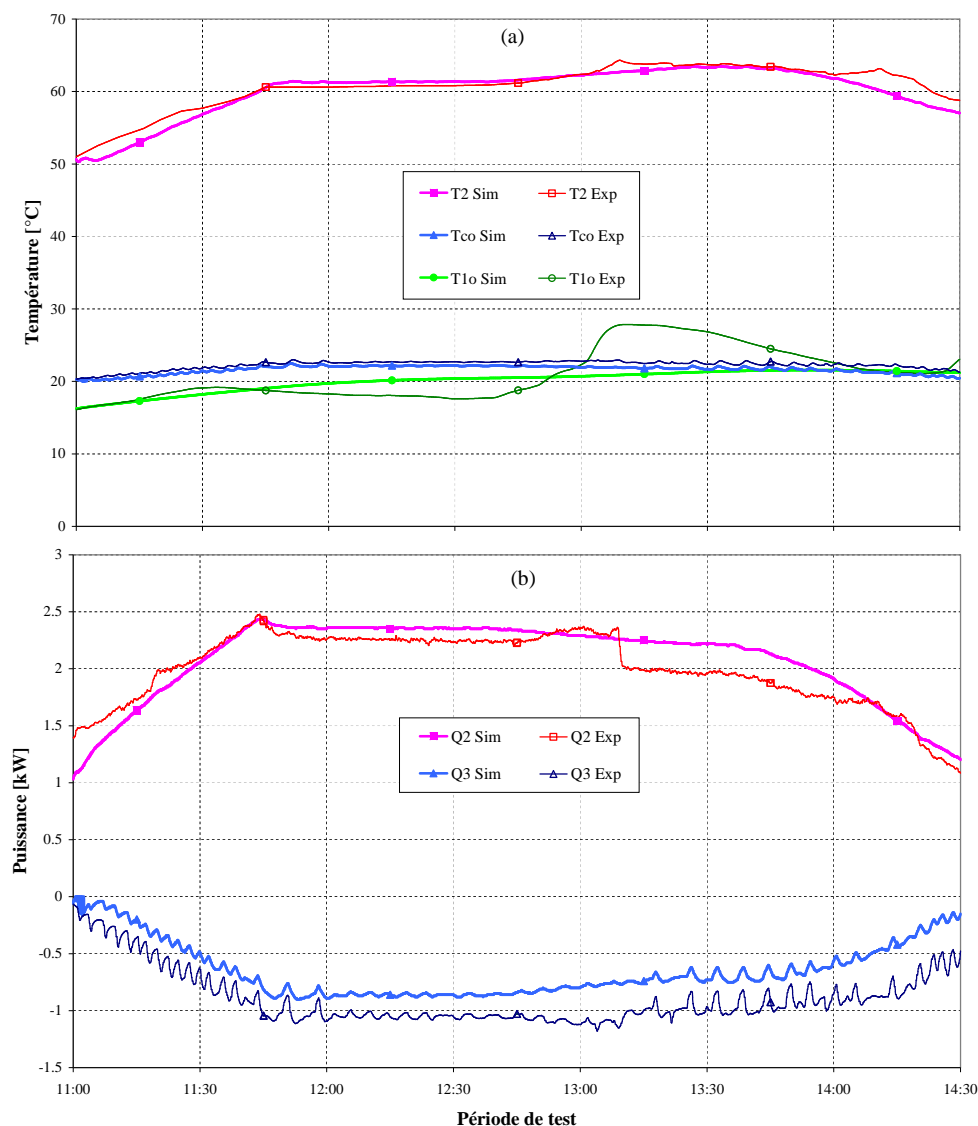


Figure 4- 4. Comparaison des températures et puissances observées et simulées (test de charge dynamique n°17, 21/09/2011).

Tableau 4- 3. Écarts entre variables observées et variables simulées (test n°17).

Paramètre étudié	Écart absolu moyen	Écart absolu maximal	Écart relatif moyen	Écart relatif maximal
$ T_{2, \text{exp}} - T_{2, \text{sim}} $	0.9 °C	3.1 °C	2%	5%
<i>Incertitude</i>	0.4 °C	0.4 °C	1%	1%
$ T_{10, \text{exp}} - T_{10, \text{sim}} $	2.1 °C	7.0 °C	9%	25%
<i>Incertitude</i>	0.4 °C	0.4 °C	2%	2%
$ Q_{2, \text{exp}} - Q_{2, \text{sim}} $	0.12 kW	0.28 kW	7%	15%
<i>Incertitude</i>	0.17 kW	0.17 kW	9%	16%
$ Q_{3, \text{exp}} - Q_{3, \text{sim}} $	0.25 kW	-	30%	-
<i>Incertitude</i>	0.16 kW	-	20%	-
$ P_{2, \text{exp}} - P_{2, \text{sim}} $	2 mbar	3 mbar	7%	11%
<i>Incertitude</i>	0.5 mbar	0.5 mbar	2%	2%

Pour ce qui est des concentrations, la concentration de la solution sortant du réservoir est mieux représentée (Figure 4- 5) que dans le cas précédent (test n°6). En effet, la concentration de la solution recirculée vers le désorbeur au début augmente progressivement et on n'a donc pas de montée brusque. Le modèle simplifié de l'écoulement piston fonctionne mieux dans ces conditions.

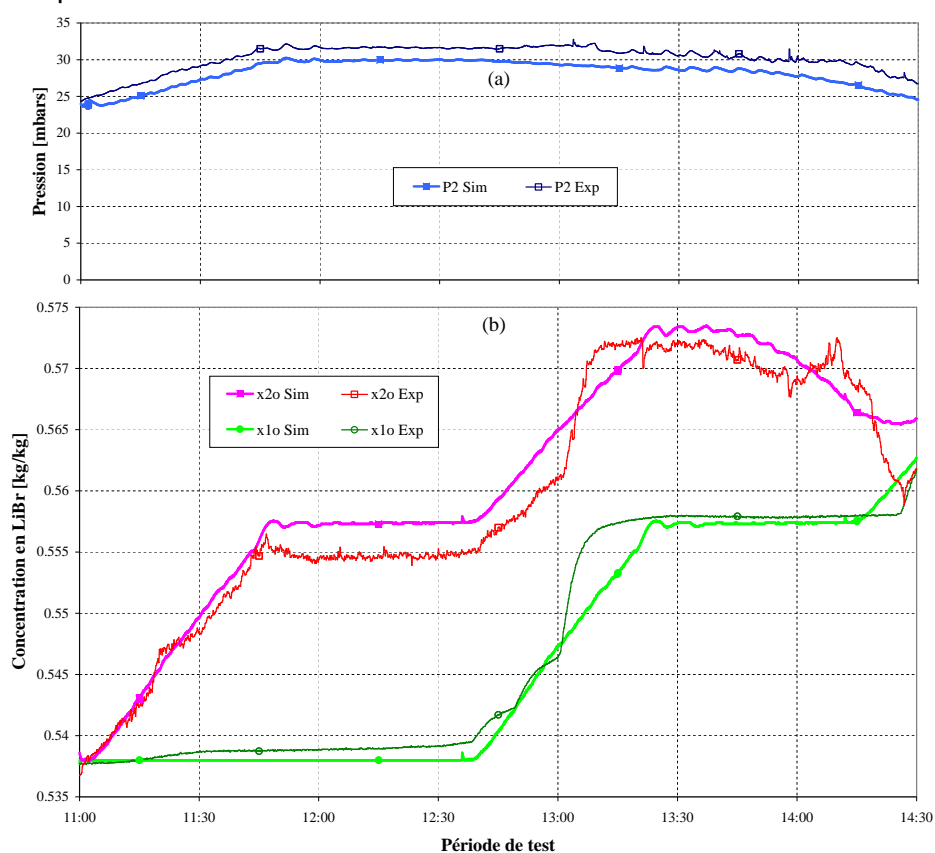


Figure 4- 5. Comparaison des concentrations et de la pression dans le réacteur calculées et observées (test de charge dynamique n°17, 21/09/2011).

II.2 Confrontation du modèle avec les tests de décharge

Bien que les puissances mesurées lors des tests de charge se soient avérées inexploitable, nous aurions voulu examiner le comportement du procédé en utilisant la valeur moyenne expérimentale des coefficients de transfert thermique et de facteurs d'équilibre. Or, il est impossible de calculer le coefficient de transfert thermique, non seulement à cause des incertitudes de mesure sur les puissances échangées dans l'absorbeur mais aussi d'un point de vue numérique. En effet, l'inversion du sens du transfert de chaleur le long de l'absorbeur conduit à un argument négatif pour la fonction logarithme dans le calcul de la différence de température moyenne logarithmique. On ne pourrait pas non plus utiliser les coefficients de transfert thermique observés pendant les tests de charge car pour des échangeurs identiques, ils sont différents suivant qu'il s'agit de la désorption ou de l'absorption [2, 3].

La confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux des tests de décharge n'a donc pas été réalisée.

III. Conclusions sur la confrontation du modèle avec l'expérience et perspectives d'amélioration

La confrontation des résultats simulés avec l'expérience est tout à fait encourageante. Les résultats sont relativement acceptables d'un point de vue thermique comme massique. Une grande partie des écarts est liée au coefficient de transfert thermique du désorbeur qui varie pendant les tests et que nous avons admis constant. Il y a aussi le facteur d'équilibre, et dans une certaine mesure des aspects spécifiques au prototype, par exemple l'écoulement piston dans le réservoir de solution, les échanges thermiques par rayonnement entre le désorbeur et le condenseur, la condensation sur la paroi du réacteur, etc.

Une étape suivante apparaît alors nécessaire pour améliorer ce travail de modélisation. Nous proposons ici quelques pistes pour la poursuite de l'amélioration du modèle.

III.1 Coefficient d'échange thermique des échangeurs

La Figure 4- 6 représente l'évolution de quelques variables à partir d'une simulation dans laquelle sont utilisées les valeurs instantanées mesurées du coefficient de transfert thermique du désorbeur. On remarque que le profil de la puissance échangée au désorbeur de même que celui de la concentration sortant du désorbeur (et l'écart de concentration entre l'entrée et la sortie du désorbeur) sont mieux représentées que sur les Figure 4- 4 et Figure 4- 5. Il en est de même pour les températures qui ne sont pas représentées ici.

La modélisation du procédé doit donc intégrer un modèle du coefficient d'échange global du désorbeur/absorbeur qui peut-être fonction du nombre de Reynolds ou du débit de solution comme illustré dans le Chapitre 3 (§ III.1.3.2). Cela demande des études de caractérisation plus précises du désorbeur/absorbeur qui sont d'ailleurs en cours de réalisation à travers deux thèses au LOCIE [4, 5]. Mais déjà, l'exploitation des résultats expérimentaux sur ce prototype offre des pistes. Les coefficients de transferts thermiques observés pendant tous les tests de charge sont reportés à la Figure 4- 7 en fonction du nombre de Reynolds. Le nombre de Reynolds est calculé avec les propriétés de la solution à l'entrée du désorbeur. Le coefficient de transfert thermique du désorbeur UA_2 est tiré de l'équation (18) que nous rappelons :

$$Q_2 = (UA)_2 \cdot \frac{T_{gi} - T_{go}}{\ln\left(\frac{T_{gi} - T_2}{T_{go} - T_2}\right)} = m_g \cdot C_{pw} \cdot (T_{gi} - T_{go}) \quad (18)$$

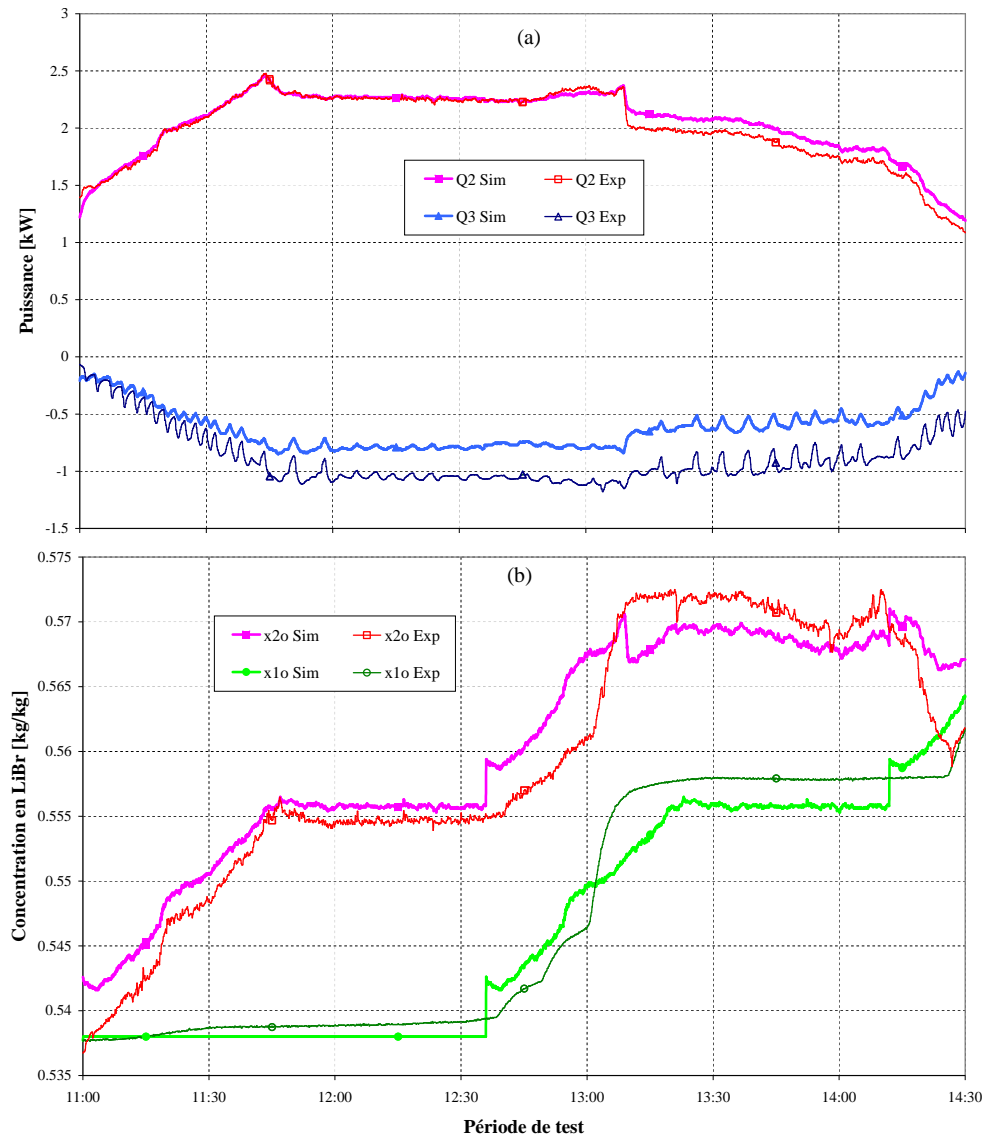


Figure 4- 6. Intérêt d'une meilleure évaluation du coefficient de transfert thermique : simulations effectuées à partir des données expérimentales instantanées de UA_2 .

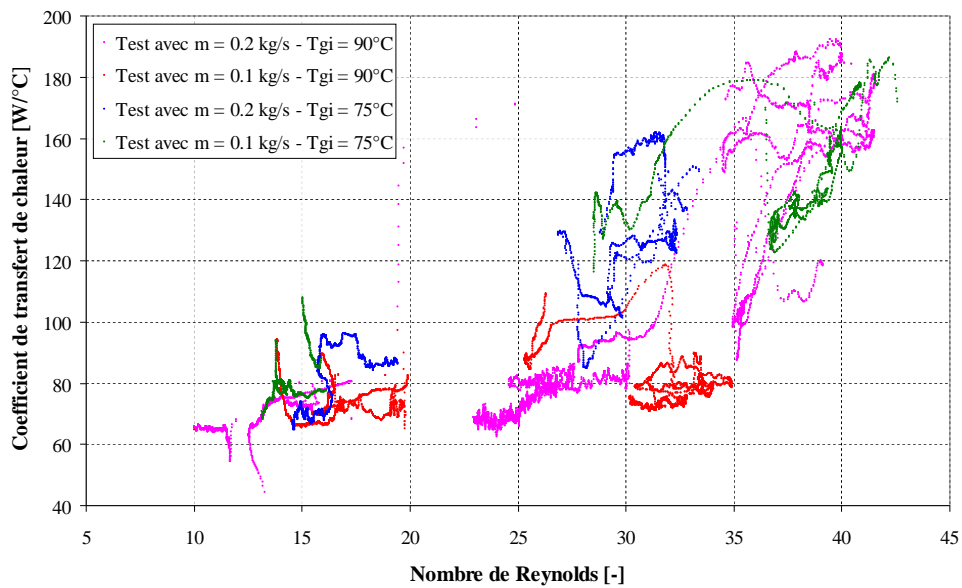


Figure 4- 7. UA_2 en fonction du Re (résultats de tous les tests de charge).

En pratique, on peut assimiler UA_2 à la conductance côté solution. Ceci parce que le débit d'eau dans la calandre n'influence pas significativement ce coefficient car la conductance thermique (inverse de la résistance) du côté solution est plutôt faible par rapport aux autres conductances qui entrent dans l'évaluation du coefficient global (paroi des tubes, conductance thermique du côté du caloporteur). Par exemple, la paroi en laiton de 1 mm d'épaisseur conduit à un coefficient de transfert thermique de $100 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. On pourrait dériver des résultats expérimentaux, le nombre de Nusselt en fonction des nombres de Reynolds et de Prandtl en séparant le régime laminaire lisse du régime laminaire ondulée. La frontière dans la littérature portant sur la solution de LiBr indique un nombre de Reynolds entre 20 et 30 environ, ce que confirment les données présentées à la Figure 4- 7. Le nombre de Reynolds pourra être défini soit à l'entrée, soit à la sortie soit une valeur moyenne dans le désorbeur. Une étude récente suggère que ce coefficient de transfert thermique dépendrait de la concentration, du nombre de Reynolds et du débit volumique [6].

Une seconde piste intéressante serait de prendre en compte la température d'entrée de la solution dans le désorbeur dans la définition du coefficient de transfert thermique :

$$Q_2 = (UA)_2 \cdot \frac{(T_{gi} - T_{2o}) - (T_{go} - T_{2i})}{\ln \left(\frac{T_{gi} - T_{2o}}{T_{go} - T_{2i}} \right)} \quad (64)$$

En effet, l'équation (18) n'utilise que trois températures comme la plupart des études sur les machines à absorption [7, 8]; cette expression a d'ailleurs été recommandée par la communauté travaillant sur les absorbeurs au LiBr pour favoriser les comparaisons [9]. Or, dans le procédé de stockage, les propriétés de la solution à l'entrée du désorbeur sont très différentes de ses propriétés à la sortie, notamment à cause de l'écart de température de la solution entre la sortie et l'entrée. En plus, la prise en compte de la température à l'entrée du désorbeur limite la forte variabilité du coefficient de transfert thermique comme illustré à la Figure 4- 8.

On tient ainsi également compte de l'influence de cette température sur le coefficient de transfert thermique. Cette prise en compte peut cependant se révéler inconfortable si on ne dispose pas d'un modèle amélioré, d'un point de vue thermique, du réservoir de stockage.

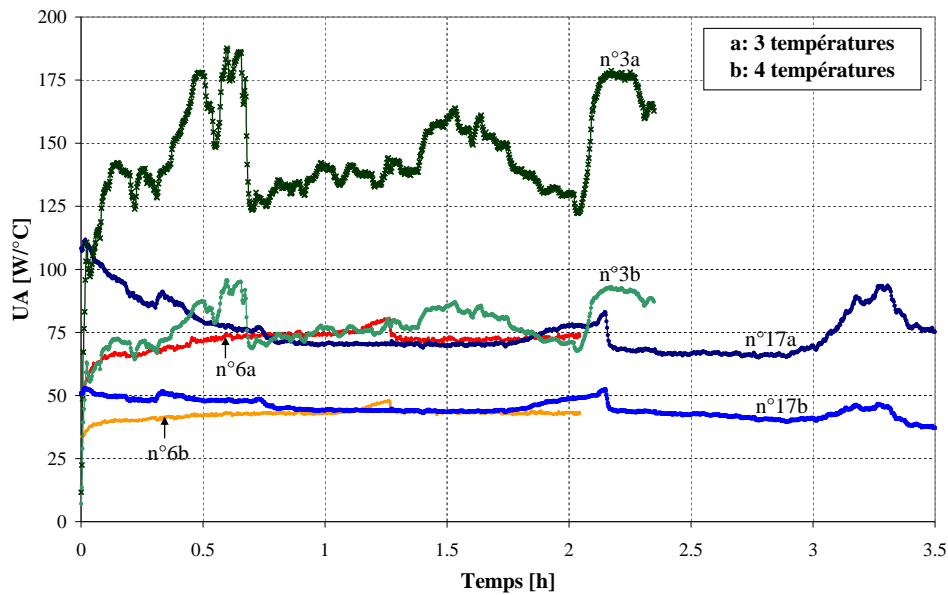


Figure 4- 8. Comparaison des valeurs de UA_2 à partir des deux définitions du calcul de ΔTLM pour les tests n°3, n°6 et n°17.

III.2 Réservoir de solution

L'amélioration à apporter ici touche divers aspects :

- ➡ Une modélisation plus affinée de l'écoulement dans le réservoir de solution prenant en compte la convection thermohaline (dispersion massique et thermique).
- ➡ Le coefficient de transfert thermique du réservoir vers le milieu ambiant devrait diminuer avec le niveau de la solution dans le réservoir (diminution de la surface d'échange) et surtout avec l'apparition des cristaux qui se forment en général sur la paroi.
- ➡ La prise en compte de la stratification éventuelle dans le réservoir.

Pour la valeur de la concentration initiale à la sortie du réservoir de solution, elle peut être exprimée comme fonction de la concentration globale de la solution dans le réservoir de solution en admettant qu'il y a une stratification haline linéaire lorsque le procédé est à l'arrêt. Les données que nous avons relevées suggèrent une relation linéaire (Figure 4- 9).

Nous avons alors effectué une régression conduisant à l'équation (65) (Seules les données de la période après le 12 septembre ont été prises en compte) :

$$x_{1o} = 1.077 \cdot x_1 - 0.0586 \quad (\text{Corrélation } r^2 = 0.97) \quad (65)$$

La relation (65) dépend tout d'abord de la géométrie du réservoir. Ensuite, comme souligné dans la conclusion de l'étude expérimentale, elle ne correspond pas uniquement à une éventuelle stratification dans le réservoir de solution : une fraction du LiBr est probablement retenue dans le cristal ou précipité. D'où la nécessité de tests ultérieurs pour confirmer le profil de la stratification.

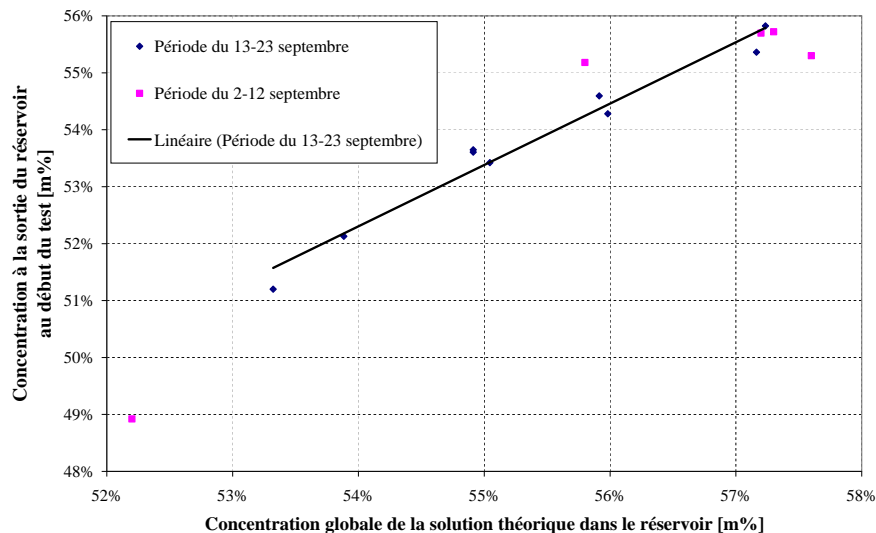


Figure 4- 9. Relation entre la concentration de la solution à la sortie du réservoir et la concentration globale dans le réservoir de solution.

III.3 Facteur d'équilibre

Il s'avère également utile de modéliser le facteur d'équilibre en fonction des conditions opératoires surtout qu'il varie beaucoup pendant une charge dynamique (Figure 3- 34). Un tel perfectionnement est indispensable pour une bonne prédiction des quantités de matières.

III.4 Autres aspects intrinsèques au prototype

Pour un réacteur de même configuration que celui utilisé dans le cadre de nos tests, il s'avère également nécessaire de prendre en compte la condensation sur les parois du réacteur de même que sur la paroi externe de la calandre du condenseur. La complexité des échanges thermiques dont le réacteur est le siège peut également tenir compte des échanges radiatifs entre les deux échangeurs, la capacité thermique de la paroi du réacteur, etc.

Enfin les considérations présentes sont également à prendre en compte dans les tests de décharge à venir afin de permettre la validation du modèle sur le fonctionnement en décharge.

Références

- [1] Patnaik V, Perez-Blanco H, Ryan WA. A simple analytical model for the design of vertical tube absorbers. *ASHRAE Transactions*. 1993;99(2):69–80.
- [2] Weber R, Dorer V. Long-term heat storage with NaOH. *Vacuum*. 2008;82(7):708-16.
- [3] Bales C, Nordlander S. TCA Evaluation - Lab Measurements, Modelling and System Simulations. Högskolan Dalarna, Borlänge, 2005. <http://dalea.du.se/research/archive/19a38b94-11eb-4c5d-832e-6acd7665d5e7/f4e034e8-0e0a-43a3-93ec-cc1bb66ebbe7.pdf>.
- [4] Gonda A. Étude de transferts thermiques sous faible pression : application aux machines frigorifiques et aux systèmes de stockage de longue durée de la chaleur. Thèse en cours au LOCIE.
- [5] Florès C. Étude des transferts de masse et de chaleur au sein d'un absorbeur eau / bromure de lithium. Thèse en cours au LOCIE.
- [4] Shi C, Chen Q, Jen T-C, Yang W. Heat transfer performance of lithium bromide solution in falling film generator. *International Journal of Heat and Mass Transfer*.53(15-16):3372-6.
- [5] Kaushik S, Sheridan N, Lam K, Kaul S. Dynamic simulation of an ammonia-water absorption cycle solar heat pump with integral refrigerant storage. *Journal of Heat Recovery Systems*. 1985;5(2):101-16.
- [6] Kalogirou S, Florides G, Tassou S, Wrobel L. Design and Construction of a Lithium Bromide Water Absorption Refrigerator. *Proceedings of the 7th World Congress CLIMA 2000; 2001 Naples (Italy)*. 2001.
- [7] Ziegler F, Grossman G. Heat-transfer enhancement by additives. *International Journal of Refrigeration*. 1996;19(5):301-9.

***CONCLUSION
GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES***

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce document se situent dans le cadre de l'étude d'un procédé de stockage inter-saisonnier de l'énergie solaire thermique pour le chauffage de l'habitat par procédé d'absorption. Les principaux objectifs étaient l'étude des couples d'absorption possibles, le dimensionnement, la construction et l'expérimentation d'un prototype conçu à partir de sa modélisation et simulation dynamique, le tout pour démontrer la faisabilité réelle du concept.

Nous avons d'abord présenté les principaux procédés de stockage solaire thermique par sorption et par voie thermochimique à travers l'état de l'art, ce qui a permis de souligner de l'intérêt de l'absorption qui se révèle potentiellement très adaptée au stockage thermique à long terme (possibilité d'un fonctionnement discontinu grâce au pompage vers un réacteur, bonne densité de puissance, etc.) bien que très peu d'études y soient consacrées.

Le premier chapitre a été le lieu de comparaison et d'analyse de différentes configurations et couples d'absorption pour le stockage thermique. Parmi les 7 couples considérés, le couple $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ présente la meilleure densité de stockage théorique mais a un coût élevé. A contrario, le couple $\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ est peu cher mais présente une faible densité de stockage. Le couple $\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$ a alors été retenu parce qu'il est bien connu dans les procédés à absorption, et donc bien documenté, et que ses conditions d'équilibre thermodynamique permettent des températures de fonctionnement du système adaptées à un couplage avec des capteurs solaires plans et un système de chauffage basse température. L'étude statique du procédé a permis de mettre en évidence l'intérêt de la cristallisation qui permet de plus que tripler la densité de stockage énergétique.

Dans le chapitre suivant, la modélisation puis la simulation dynamique du procédé ont permis d'évaluer théoriquement l'influence des principaux paramètres du système de stockage (dimension des échangeurs, débits de solution et des fluides de la source froide ou chaude, facteur d'équilibre, etc.) et les conditions opératoires (température moyenne du fluide caloporteur, utilisation d'un échangeur de solution, ratio de cristallisation, etc.) sur les indicateurs de performance (densité de stockage, rendement thermique, etc.). Le débit de circulation de la solution est ainsi apparu comme un paramètre très influent nécessitant une optimisation pour obtenir de un rendement de stockage acceptable, généralement de l'ordre de 40%. Les résultats issus des simulations indiquent qu'avec 13 m^2 de capteurs solaires, il faut environ 5.7 t de LiBr anhydre (soit environ 7 m^3 de solution de LiBr) pour satisfaire totalement les 1800 kWh des besoins annuels de chauffage d'une maison passive située dans la région de Chambéry, en admettant 67 m% de cristallisation dans le réservoir de solution. Il faudrait 35 m^3 de stockage d'eau chaude ($35/80^\circ\text{C}$) parfaitement isolé (sans déperditions thermiques) pour satisfaire les mêmes besoins.

Le chapitre 3 décrit le dispositif expérimental fortement instrumenté que nous avons conçu, construit et testé, permettant la mesure des propriétés des fluides aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du procédé. Un important travail expérimental, bâti à partir de plans d'expériences avec huit facteurs compatibles avec une installation solaire thermique domestique a ainsi été réalisé. De cette démarche expérimentale, on peut retenir plus d'une dizaine de tests de charge en régime statique et un test de charge en dynamique, susceptible de décrire le fonctionnement du procédé pendant une journée d'ensoleillement, qui sont tous satisfaisants. Les puissances observées lors de ces tests de charge (2 à 5 kW) sont acceptables par rapport au dimensionnement du procédé et correspondent à l'ordre de grandeur attendu pour une installation in situ. Le procédé a ainsi pu être chargé jusqu'à atteindre la cristallisation. Nous avons aussi réalisé près d'une vingtaine de tests de décharge en régime statique qui indiquent que l'absorption fonctionne puisque la température de sortie de la solution de l'absorbeur atteint généralement 30°C voire 40°C, ce qui permettrait d'assurer les besoins de chauffage. Cependant, le transfert de la chaleur au caloporteur (entre 22 et 30°C) n'est pas effectif à cause d'une conception inadaptée de l'absorbeur. Différentes approches comme l'utilisation d'un additif (2-éthyl-1-hexanol) ou l'inversion des sens de circulation des fluides n'ont pas permis de résoudre ce problème. Un échangeur de chaleur à film tombant tel que ceux utilisés classiquement dans les machines à absorption ne convient donc pas pour ce type d'application, sans une adaptation préalable. Si nous ne pouvons répondre avec certitude à la question de la cinétique de dissolution des cristaux dans le réservoir de solution, nous avons pu observer cependant que la formation de cristaux dans un réservoir de solution saturé n'est pas immédiate et demande plusieurs heures. Cette remarque réduit, sans les éliminer, par exemple les craintes de cristallisation dans le désorbeur ou dans les tubes lorsque la solution sortant du désorbeur est sursaturée. L'étude expérimentale suggère également la nécessité d'utiliser des inhibiteurs de corrosion car l'impact de cette dernière pourrait s'avérer catastrophique pour le procédé, non seulement pour les échangeurs mais aussi pour la gestion de la cristallisation.

Dans le dernier chapitre, le modèle de simulation dynamique a été confronté aux résultats expérimentaux ce qui a donné des résultats encourageants, même s'ils ne sont pas finalisés.

L'objectif de cette étude expérimentale était de démontrer la faisabilité d'un procédé de stockage solaire thermique à long terme basé sur un stockage par absorption à haute densité énergétique. Cet objectif a été partiellement atteint car la charge du procédé a pu être réalisée et la décharge a montré la faisabilité du chauffage (production d'une température suffisante dans l'absorbeur). Cependant, à cause d'une conception inadaptée de l'échangeur de chaleur de l'absorbeur, dont la géométrie ne répond pas aux cahiers de charges, la chaleur n'a pas pu être valorisée.

Perspectives

« Faire de la philosophie, c'est être en route. Les questions en philosophie, sont plus essentielles que les réponses, et chaque réponse devient une nouvelle question. » Bien que le présent travail ne relève pas de la philosophie et qu'on ne peut se satisfaire que de questions sans réponse en recherche scientifique, cette pensée de Karl Jaspers caractérise bien notre sentiment à la fin de ce travail, au regard des innombrables questions qui sont soulevées ou des aspects du procédé étudié qu'il serait intéressant de creuser.

Suite à l'échec de la restitution de la chaleur en phase de décharge, les configurations ou types d'absorbeurs pouvant permettre de résoudre ce problème nous semblent être un des premiers points à étudier. A ce propos, un absorbeur adiabatique sur une partie (absorption uniquement pour que la solution monte en température) et échangeur sur l'autre (absorption et restitution de la chaleur) peut être une piste. Les absorbeurs à surface liquide stagnante (stagnant pool absorber) pourraient aussi convenir et pourraient être adaptés aussi à une utilisation comme désorbeur en ébullition à surface libre (pool boiling) car évidemment, il faudrait pouvoir utiliser ce même échangeur dans les deux phases pour ne pas augmenter le nombre de composants.

L'utilisation d'un récupérateur de chaleur en amont de l'absorbeur, comme décrit au chapitre 2 (II.3.1.7), pourrait contribuer à résoudre le problème précédent mais pas entièrement car il n'est pas uniquement lié au croisement du pincement dans l'absorbeur (Chapitre 3, III.2.5). Le test d'un échangeur de solution pourrait par ailleurs permettre de valider les bonnes performances suggérées par les simulations.

Bien que la modélisation développée prédise de façon assez satisfaisante le comportement dynamique du procédé en charge, il faudrait plus d'études spécifiques pour établir un modèle encore plus précis. L'étude des transferts thermiques et massiques puis le facteur d'équilibre s'avèrent ainsi nécessaires. Elle l'est, non seulement pour l'optimisation du procédé à partir d'un modèle plus précis mais aussi pour l'optimisation même des composants (réacteur/échangeurs). Plus généralement, ce travail nous a permis de réaliser l'insuffisance d'études spécifiques sur les désorbeurs de solution aqueuse de LiBr ou même sur les désorbeurs dans les procédés à absorption en général. Il reste aussi à réaliser une meilleure évaluation de la stratification dans le réservoir de solution et savoir si elle est importante ou non.

Les tests ont été planifiés à partir des plans d'expériences afin d'étudier, notamment, les interactions entre les facteurs et d'identifier les facteurs les plus influents. Malheureusement, nous n'avons pas pu évaluer les résultats grâce à cet outil parce que les tests ont été faits avec des conditions initiales différentes, faute de temps. Il serait donc intéressant de concevoir les expériences à venir à partir de cet outil de façon à pouvoir étudier expérimentalement ces interactions. Ces évaluations

peuvent d'ailleurs être faites préalablement à partir du modèle proposé dans la présente étude.

Nous recommandons également des études plus avancées sur des additifs qu'on peut ajouter dans le procédé. D'abord des additifs qui améliorent les transferts de chaleur et de masse : pourquoi l'influence du 2-éthyl-1-hexanol a été brève ? Les autres additifs utilisés dans ce sens peuvent être examinés pour savoir lesquels s'adaptent mieux au fonctionnement du procédé de stockage. Ensuite, évaluer, au moins théoriquement, l'intérêt des additifs permettant de déplacer la courbe de cristallisation ou d'inhiber la cristallisation [1-4] ce qui pourrait changer l'ordre de grandeur de la densité de stockage en permettant d'atteindre des concentrations maximales élevées. Ils peuvent d'ailleurs constituer une alternative à la cristallisation, dont la gestion demeure un défi. Enfin, il existe des additifs inhibiteurs de corrosion qui sont indispensables pour assurer la longévité des composants du procédé.

Les aspects économiques et financiers n'ont pas pu être abordés ici. Cependant, il est certain que le prix actuel du LiBr et la quantité nécessaire pour le stockage rendent le procédé très coûteux. L'étude sur les couples possibles doit être approfondie, en n'écartant pas la possibilité de combiner des matériaux ou d'en créer des nouveaux.

Au delà du prix du matériau, une réflexion globale sur le procédé/système doit être ouverte. Ce travail de fond est nécessaire pour éventuellement réduire le nombre de composants ou leur coût de même que la consommation des auxiliaires. Par exemple pour assurer l'évaporation en période de décharge, on pourrait envisager une détente flash qui peut permettre de supprimer le puits géothermique. On peut également examiner l'intérêt de l'utilisation des faibles apports solaires en hiver pour assurer l'évaporation.

Enfin, le procédé s'inscrivant dans une perspective écologique, l'analyse de son cycle de vie reste aussi à réaliser.

Références

- [1] Ring TA, Dirksen JA, Duvall KN, Jongen N. LiBr · 2H₂O Crystallization Inhibition in the Presence of Additives. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001;239(2):399-408.
- [2] Dirksen JA, Ring TA, Duvall KN, Jongen N. Testing of crystallization inhibitors in industrial LiBr solutions. *International Journal of Refrigeration*. 2001;24(8):856-9.
- [3] Lee H-R, Koo K-K, Jeong S, Kim J-S, Lee H, Oh Y-S, Park D-R, Baek Y-S. Thermodynamic design data and performance evaluation of the water + lithium bromide + lithium iodide + lithium nitrate + lithium chloride system for absorption chiller. *Applied thermal engineering*. 2000; 20(8):707-20.
- [4] Adegoke CO. Solubility of the water—lithium-bromide—zinc-bromide combination. *International Journal of Refrigeration*. 1993;16(1):45-8.

ANNEXES

Annexe A : Exemple de situation où la configuration compacte ne peut pas s'appliquer dans le stockage

Considérons le diagramme de Dühring de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH, Figure A.1). Supposons qu'on veuille définir un cycle de stockage avec un réservoir de stockage supposé à une température $T_{\text{tank}} = 10^\circ\text{C}$.

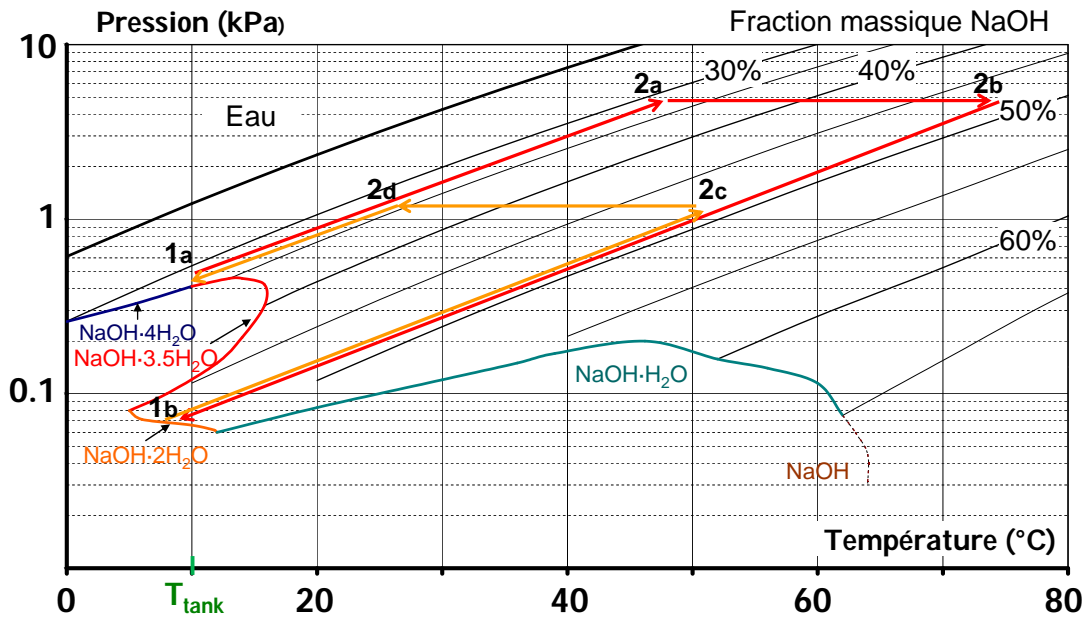


Figure A.1. Exemple de cycle avec l'hydroxyde de sodium.

Considérons le cycle représenté sur la Figure A.1 : les concentrations de solutions évoluent entre 32 m% et 48 m%.

Si on choisit le système compact, étant donné que la concentration de la solution dans le réservoir de stockage va augmenter progressivement pendant la charge, le trihémihydrate ($\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) se formera dès que la concentration globale aura atteint 33.5 m%. Quand cette concentration globale évoluera pour dépasser 38.8 m%, on aura un bloc de cristal ($\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) dans le réservoir car la fraction massique du NaOH dans cet hydrate est de 38.8 m%. Le procédé s'en trouvera bloqué alors que la solubilité maximale du NaOH dans l'eau à 10°C n'est pas encore atteinte (49 m% environ). Pour éviter cet état de fait, il est nécessaire d'adopter la configuration intermédiaire ou éclatée (deux réservoirs) de solution (cf. Figure 1- 2). Et dans ce cas, il faut pour la désorption, une source de chaleur de niveau de température toujours supérieure à 65°C . Ainsi, on pourra éviter la cristallisation dans le réservoir de solution concentrée car la concentration de la solution sera toujours supérieure à 45 m%, seuil de la formation du $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$.

Annexe B. Propriétés de l'eau et du couple LiBr–H₂O [1-4]

T_c	P	H	X	d
[°C]	[kPa]	[kJ· kg ⁻¹]	[-]	[t· m ⁻³]

Pour les équations qui le nécessitent, on pose :

$$T_K = T_C + 273.15$$

$$\theta = \frac{T_K}{647.14}$$

$$\tau = 1 - \theta$$

$$\alpha = \frac{T_K}{647.14} \left(-7.85823 \cdot \tau + 1.83991 \cdot \tau^{1.5} - 11.781 \cdot \tau^3 + 22.6705 \cdot \tau^{3.5} - 15.9393 \cdot \tau^4 + 1.77516 \cdot \tau^{7.5} \right)$$

$$\beta = \frac{-22064000 \cdot e^\alpha}{T_K} \left(\alpha - 7.85823 + 1.83991 \cdot \tau^{0.5} - 3 \cdot 11.781 \cdot \tau^2 + 3.5 \cdot 22.6705 \cdot \tau^{2.5} - 4 \cdot 15.9393 \cdot \tau^3 + 7.5 \cdot 1.77516 \cdot \tau^{6.5} \right)$$

$$\delta = 1000 \cdot \left(-1135.481614639 - 5.71756 \cdot 10^{-8} \cdot \theta^{-19} + 2689.81 \cdot \theta + 129.889 \cdot \theta^{4.5} - 137.181 \cdot \theta^5 + 0.968874 \cdot \theta^{54.5} \right)$$

B.1. Pression d'équilibre de l'eau pure en fonction de la température : $P_{eq}(T_c)$ [1]

$$P_{eq} = 22064 \cdot e^\alpha$$

B.2. Calcul de l'enthalpie de l'eau liquide saturée en fonction de la température : $H_{liq}(T_c)$ [1]

$$\gamma = 322 \cdot \left(1 + 1.99206 \cdot \tau^{\frac{1}{3}} + 1.10123 \cdot \tau^{\frac{2}{3}} - 0.512506 \cdot \tau^{\frac{5}{3}} - 1.75263 \cdot \tau^{\frac{16}{3}} - 45.4485 \cdot \tau^{\frac{43}{3}} - 675615 \cdot \tau^{\frac{110}{3}} \right)$$

$$\psi = \delta + \frac{T_K}{\gamma} \cdot \beta$$

$$H_{liq} = \frac{\psi}{1000}$$

B.3. Enthalpie de l'eau vapeur saturée en fonction de la température : $H_{vap}(T_c)$ [1]

$$\gamma = 322 \cdot e \left(-2.02957 \cdot \tau^{\frac{1}{3}} - 2.68781 \cdot \tau^{\frac{2}{3}} - 5.38107 \cdot \tau^{\frac{4}{3}} - 17.3151 \cdot \tau^3 - 44.6384 \cdot \tau^{\frac{37}{6}} - 64.3486 \cdot \tau^{\frac{71}{6}} \right)$$

$$\psi = \delta + \frac{T_K}{\gamma} \cdot \beta$$

$$H_{vap} = \frac{\psi}{1000}$$

B.4. Enthalpie de la vapeur d'eau surchauffée en fonction de la pression et de la température : $H_{\text{surch}}(P,T)$ [1,2]

$$T_1 = T_{\text{eq}}(P)$$

$$h_1 = H_{\text{vap}}(T_1)$$

$$T_2 = T + 273.15$$

$$T_3 = T_1 + 273.15$$

$$PP = \frac{P}{1000}$$

$$A_1 = 1.610693 + 5.472051 \cdot 10^{-2} \cdot PP + 7.517537 \cdot 10^{-4} \cdot PP^2$$

$$A_2 = 3.383117 \cdot 10^{-4} \cdot PP - 1.975736 \cdot 10^{-5} \cdot PP - 2.87409 \cdot 10^{-7} \cdot PP^2$$

$$A_3 = 1707.82 - 16.994196 \cdot T_3 + 0.062746295 \cdot T_3^2 - 1.0284259 \cdot 10^{-4} \cdot T_3^3 + 6.4561298 \cdot 10^{-8} \cdot T_3^4$$

$$cp = A_1 + A_2 \cdot (T_2 + T_3) + A_3 \cdot \frac{1 - e^{-\frac{T_3 - T_2}{45}}}{T_3 - T_2}$$

$$H_{\text{surch}} = h_1 + cp \cdot (T_2 - T_3)$$

B.5. Capacité thermique massique de l'eau en fonction de la température T : $C_{p,\text{liq}}(T)$

L'enthalpie de l'eau liquide a été calculée par pas de 0.1°C de 0 à 100°C d'après l'expression de H_{liq} . La capacité thermique massique en a été déduite puis corrélée avec la température. $R^2 = 0.99993$.

$$C_{p,\text{liq}} = aT^6 + bT^5 + cT^4 + dT^3 + eT^2 + fT + g$$

a	$4.676237139309910 \cdot 10^{-13}$	d	$-2.430059904584340 \cdot 10^{-6}$	g	4.219366646138210
b	$-1.795207648112230 \cdot 10^{-10}$	e	$1.245300910729470 \cdot 10^{-4}$		
c	$2.862385320854870 \cdot 10^{-8}$	f	$-3.519295492878220 \cdot 10^{-3}$		

B.6. Pression d'équilibre du mélange LiBr–H₂O en fonction de T et X : $P_{\text{eqLiBr}}(T,X)$ [2]

AA ₁	-0.00068242821	BB ₁	0.16634856
AA ₂	0.0005873619	BB ₂	-0.055338169
AA ₃	-0.00010278186	BB ₃	0.011228336
AA ₄	0.0000093032374	BB ₄	-0.001102839
AA ₅	-0.0000004822394	BB ₅	0.000062109464
AA ₆	0.000000015189038	BB ₆	-0.0000021112567
AA ₇	$-2.9412863 \cdot 10^{-10}$	BB ₇	0.000000043851901
AA ₈	$3.4100528 \cdot 10^{-12}$	BB ₈	$-5.4098115 \cdot 10^{-10}$
AA ₉	$-2.167148 \cdot 10^{-14}$	BB ₉	$3.6266742 \cdot 10^{-12}$
AA ₁₀	$5.7995604 \cdot 10^{-17}$	BB ₁₀	$-1.0153059 \cdot 10^{-14}$

$$AA = 1 + \sum_{i=1}^{10} AA_i \cdot (100 \cdot X)^i$$

$$\tau_H = \frac{T - BB}{AA}$$

$$BB = 0 + \sum_{i=1}^{10} BB_i \cdot (100 \cdot X)^i$$

$$P_{eqLiBr} = P_{eq}^{H_2O}(\tau_H)$$

B.7. Température d'équilibre du mélange LiBr—H₂O en fonction de P et X : T_{eqLiBr}(P,X) [2]

$$AA = 1 + \sum_{i=1}^{10} AA_i \cdot (100 \cdot X)^i$$

$$BB = 0 + \sum_{i=1}^{10} BB_i \cdot (100 \cdot X)^i$$

$$\tau_C = T_{eq}^{H_2O}(P)$$

$$T_{eqLiBr} = BB + AA \cdot \tau_C$$

B.8. Enthalpie du mélange LiBr—H₂O en fonction de T et X : H_{LiBr}(T,X) [2]

$$H_1 = 508.6682481 - 18.62407335 \cdot T + 0.09859458321 \cdot T^2 - 0.00002509791095 \cdot T^3 + 0.415800771 \cdot 10^{-7} \cdot T^4$$

$$C_1 = -1021.608631 + 36.87726426 \cdot T - 0.18605141 \cdot T^2 - 0.7512766773 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$$

$$C_2 = -533.308211 + 40.28472553 \cdot T - 0.1911981148 \cdot T^2$$

$$C_3 = 483.36280661 + 39.91418127 \cdot T - 0.1992131652 \cdot T^2$$

$$C_4 = 1155.132809 + 33.35722311 \cdot T - 0.1782584073 \cdot T^2$$

$$C_5 = 640.6219484 + 13.10318363 \cdot T - 0.07751011421 \cdot T^2$$

$$DX_1 = 2X - 1$$

$$D_H = (C_1 + C_2 \cdot DX_1 + C_3 \cdot DX_1^2 + C_4 \cdot DX_1^3 + C_5 \cdot DX_1^4) \cdot X \cdot (1 - X)$$

$$H_{LiBr} = X \cdot H_1 + (1 - X) \cdot H_{liq}(T) + D_H$$

B.9. Capacité thermique massique du mélange LiBr—H₂O en fonction de T et X : Cp_{LiBr}(T,X)

Cette expression est déduite de celle de H_{LiBr} en posant $c_p = \frac{dH}{dT}$, la solution étant une phase liquide et l'influence de la pression négligeable.

$$Cp_1 = -18.62407335 + 2 \cdot 0.09859458321 \cdot T - 3 \cdot 0.00002509791095 \cdot T^2 + 4 \cdot 0.415800771 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$$

$$C_{10} = 36.87726426 - 2 \cdot 0.18605141 \cdot T - 3 \cdot 0.7512766773 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

$$C_{20} = 40.28472553 - 2 \cdot 0.1911981148 \cdot T$$

$$C_{30} = 39.91418127 - 2 \cdot 0.1992131652 \cdot T$$

$$C_{40} = 33.35722311 - 2 \cdot 0.1782584073 \cdot T$$

$$C_{50} = 13.10318363 - 2 \cdot 0.07751011421 \cdot T$$

$$DX_1 = 2X - 1$$

$$D_{H0} = (C_{10} + C_{20} \cdot DX_1 + C_{30} \cdot DX_1^2 + C_{40} \cdot DX_1^3 + C_{50} \cdot DX_1^4) \cdot X \cdot (1 - X)$$

$$Cp_{LiBr} = X \cdot Cp_1 + (1 - X) \cdot Cp_{liq}(T) + D_{H0}$$

B.10. Température d'équilibre du mélange LiBr—H₂O en fonction de H_{LiBr} et X : T_{LiBr}(H_{LiBr},X)

Cette expression est déduite de celle de H_{LiBr} dont la réciproque a été tabulée puis corrélée ($R^2 = 0.999994$) pour $15 < T < 100^\circ\text{C}$ et $0.40 < X < 0.7$.

$$T = \sum_{i=0}^2 (a_i \cdot x^6 + b_i \cdot x^5 + c_i \cdot x^4 + d_i \cdot x^3 + e_i \cdot x^2 + f_i \cdot x + g_i) \cdot H_{\text{LiBr}}^i$$

i→	0	1	2
a	- 885024.8898925780	5913.0856170654	- 9.3602932799
b	2738342.1289306600	- 18199.1138816834	28.7053878236
c	- 3520378.3486877400	23287.2534085274	- 36.6177340918
d	2403685.4636889600	- 15848.0491800737	24.8602042748
e	- 919065.4126525650	6047.1730034179	- 9.4696720913
f	186589.2177435810	- 1225.6362416880	1.9177398928
g	- 15709.0098140113	103.3881248815	- 0.1612507578

B.11. Masse volumique du mélange LiBr–H₂O en fonction de T et X :

$d_{\text{LiBr}}(T, X)$ [2]

$$d_{\text{LiBr}} = \frac{1145.36 + 470.84 \cdot X + 1374.79 \cdot X^2}{1000} - (33.3393 + 57.1749 \cdot X) \cdot \frac{(T + 273.15)}{100000}$$

B.12. Température de cristallisation du mélange LiBr–H₂O en fonction X :

$T_{\text{cristLiBr}}(X)$ [3]

Domaine de validité	$T_{\text{cristLiBr}}$
$X < 0$	0
$0 < X < 0.20$	$- 250 \cdot X^2 - 10 \cdot X$
$0.20 < X < 0.392$	$- 896.74 \cdot X^2 + 243.37 \cdot X - 24.80$
$0.392 < X < 0.492$	$- 1530.38 \cdot X^2 + 1536.85 \cdot X - 434.48$
$0.492 < X < 0.5737$	$- 3356.32 \cdot X^2 + 4166.25 \cdot X - 1286.15$
$0.5737 < X < 0.6516$	$- 2748 \cdot X^2 + 3904.3 \cdot X - 1336.1$
$0.6516 < X < 0.70$	$- 12114 \cdot X^2 + 17574 \cdot X - 6266.7$

B.13. Enthalpie de cristallisation du LiBr [4]

$$H_{\text{cristLiBr} \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \approx 7922 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 64.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

Références

- [1] Saul A, Wagner W. International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Journal of physical and chemical reference data 1987;16(4):893-901.
- [2] Hellmann H-M, Grossman G. Improved property data correlations of absorption fluids for computer simulation of heat pump cycles. ASHRAE Transactions 1996;102(1):980-997.
- [3] Castaing-Lasvignottes J. Aspects thermodynamiques et technico-économiques des systèmes à absorption liquide. <http://jc.castaing.free.fr/ens/abs/abscours.pdf>.
- [4] Apelblat A, Tamir A. Enthalpy of solution of lithium bromide, lithium bromide monohydrate, and lithium bromide dihydrate, in water at 298.15 K. The Journal of Chemical Thermodynamics 1986;18(3):201-212.

Annexe C. Modélisation dynamique : quelques détails de calcul

C.1. Pertes thermiques à l'enveloppe des échangeurs

Les principaux paramètres utilisés dans la modélisation de la paroi de l'échangeur sont indiqués à la Figure C.1

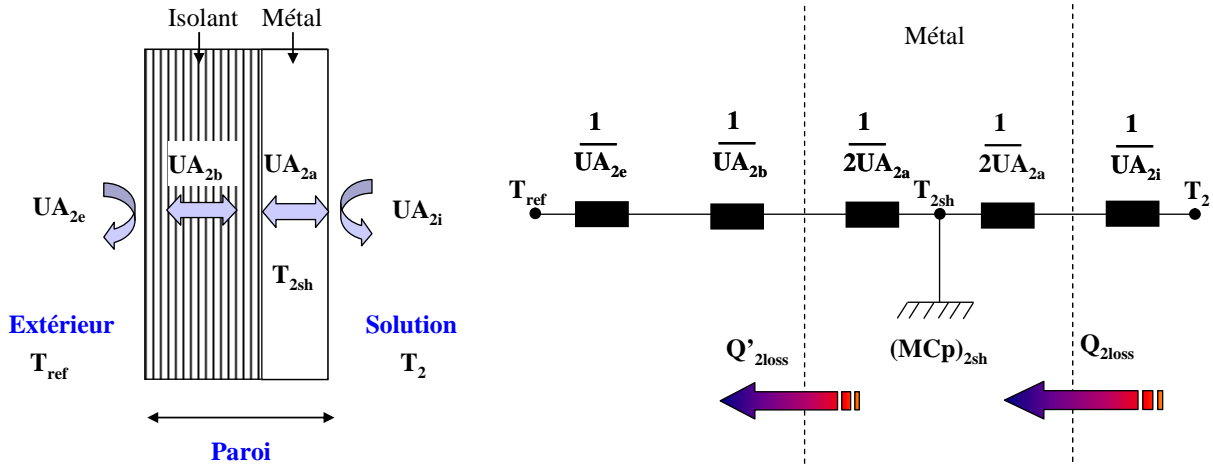


Figure C.1. Principaux paramètres utilisés dans la modélisation de la paroi de l'échangeur avec le schéma électrique associé.

UA_{2i} : Coefficient d'échange thermique superficiel entre la paroi métallique et le caloporteur (convection)

UA_{2e} : Coefficient d'échange thermique superficiel entre la paroi (isolant) et l'ambiance extérieur (convection) ; le rayonnement a été négligé.

UA_{2a} : Coefficient de transmission thermique de la paroi métallique (conduction)

UA_{2b} : Coefficient de transmission thermique de l'isolant (conduction)

MC_{2sh} : Capacité thermique de la paroi métallique de l'échangeur; l'inertie de l'isolant a été négligée.

T_2 : température de la solution dans le générateur

T_{ref} : température ambiante

$T_{p_{2sh}}$: température moyenne de la paroi métallique

Le bilan thermique sur la paroi métallique conduit à :

$$(MCp)_{2sh} \cdot \frac{dT_{2sh}}{dt} = Q_{2loss} - Q'_{2loss} = \frac{T_2 - T_{2sh}}{\frac{1}{UA_{2i}} + \frac{1}{2UA_{2a}}} - \frac{T_{2sh} - T_{ref}}{\frac{1}{2UA_{2a}} + \frac{1}{UA_{2e}} + \frac{1}{UA_{2b}}}$$

En posant :

$$\frac{1}{UA_{2shint}} = \frac{1}{UA_{2i}} + \frac{1}{2UA_{2a}}$$

$$\frac{1}{UA_{2shext}} = \frac{1}{2UA_{2a}} + \frac{1}{UA_{2e}} + \frac{1}{UA_{2b}}$$

$$\text{On obtient : } (MCp)_{2sh} \cdot \frac{dT_{2sh}}{dt} = UA_{2shint} \cdot (T_2 - T_{2sh}) - UA_{2shext} \cdot (T_{2sh} - T_{ref})$$

Pour le prototype, c'est le caloporteur qui est en contact avec la paroi métallique. Nous remplaçons la température de la solution T_2 dans l'équation précédente par T_g , température moyenne du caloporteur : $T_g = \frac{T_{gi} + T_{go}}{2}$

$$\text{Et on obtient : } (MCp)_{2sh} \cdot \frac{dT_{2sh}}{dt} = UA_{2shint} \cdot (T_g - T_{2sh}) - UA_{2shext} \cdot (T_{2sh} - T_{ref})$$

Le calcul de tous les coefficients de transfert thermique et la capacité thermique MCp_2 est présenté à l'Annexe J.

C.2. Pertes thermiques sur les tubes

L : Longueur totale du tube

a : périmètre du tube (transversal interne) supposé constant sur toute sa longueur

mC : Capacité thermique de la solution, celle du tube étant négligé

h : Coefficient global de convection du tube (convection de la solution sur la paroi interne, conduction dans la paroi du tube + isolant, convection de l'air sur l'isolant) rapporté à la surface interne du tube.

T_{ref} : Température de l'ambiance dans laquelle se trouve le tube, supposée constante durant le transfert

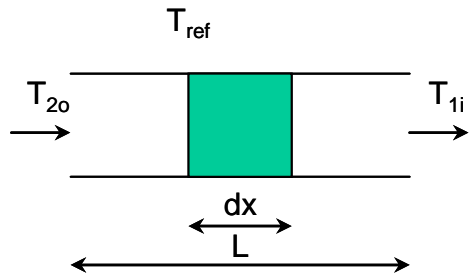
T_{2o} : Température d'entrée dans le tube (valeur moyenne dans la section)

T_{1i} : Température de sortie dans le tube (valeur moyenne dans la section)

$$-mCdT = h \cdot (T - T_{ref}) \cdot a \cdot dx$$

$$\int_{T_{2o}}^{T_{1i}} \frac{dT}{T - T_{ref}} = \int_0^L -\frac{h \cdot a}{mC} \cdot dx$$

$$T_{1i} = T_{ref} + (T_{2o} - T_{ref}) \cdot \exp\left(\frac{-UA_{12}}{m_{1i} \cdot Cp_{sel}}\right)$$



Annexe D. Algorithme du code de calcul

D.1. Description générale

Le code de calcul est rédigé en Matlab. Il a été initialement développé sous Visual Basic for Application et est donc également disponible sous ce langage pouvant être exécuté avec Microsoft Excel.

Le fichier PROSSISIM contenant le code doit être déposé dans le même répertoire qu'un fichier texte contenant les données météorologiques à nommer « meteo.txt ». Les données sont à enregistrer en trois colonnes sans titre dans l'ordre suivant : température extérieure (°C), ensoleillement global ($W \cdot m^{-2}$) et puissance nécessaire au chauffage du bâtiment considéré (kW). Le pas de temps de la base de données météorologiques sera spécifié dans le code PROSSISIM au moment d'entrer les paramètres et les conditions initiales. En fonction du pas de temps de calcul spécifié, le code se chargera d'interpoler linéairement les données, le cas échéant.

Le lancement du calcul crée un fichier « essai.txt », dans le même répertoire, et dans lequel sont enregistrés les résultats du calcul suivant le pas de sortie des données choisi.

D.2. Nomenclature

Les différents symboles correspondant aux variables utilisées sont définis dans le code. Les principaux éléments de la nomenclature, conformes à la nomenclature utilisée dans ce rapport, sont repris à la Figure D.1.

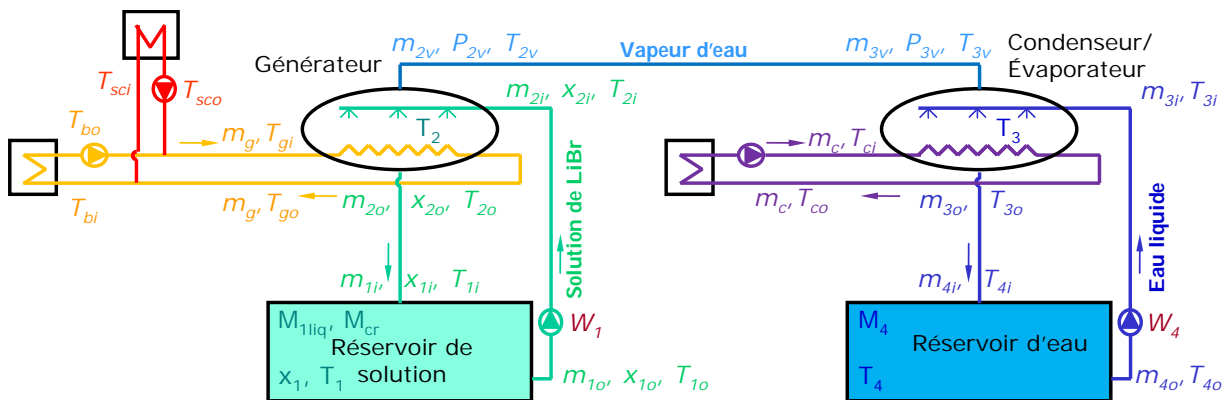


Figure D.1. Principaux éléments de la nomenclature utilisée pour la modélisation dynamique.

Ci-après les principaux symboles qui ne figurent pas sur la Figure D.1.

v_{10} (l/s) Débit de solution de bromure de lithium (interne, période d'absorption)

v_{40} (l/s) Débit d'eau (interne)

F_d Facteur de débit entre désorption et absorption. Débit solution désorption = F_d * Débit solution absorption

M_{4min} (kg) Masse minimale d'eau dans le réservoir d'eau. On suppose qu'il y a toujours au moins un niveau minimum d'eau dans ce réservoir (quantité non utilisable)

X_{lim} (m%) Constante de calcul utilisée pour borner la concentration maximale de la solution qu'on peut obtenir dans les conditions du générateur (utilité purement numérique)

X_{max} (m%) Concentration maximale de la solution envisagée dans le stock

T_{gmin} (°C) Température seuil (minimale requis pour que la pompe de solution vers le générateur se mette en marche en période de désorption)

T_{gmax} (°C) Température maximale du fluide caloporteur admissible dans le générateur

UA_2 (kW/°C) Coefficient d'échange de l'échangeur du générateur

UA_3 (kW/°C) Coefficient d'échange de l'échangeur du condenseur

A_{cs} (m²) Aire totale du capteur solaire

k_{cr2} Pourcentage de sel dans le cristal dihydrate

k_{cr1} Pourcentage de sel dans le cristal monohydrate

α Pourcentage d'absorption élément de $]0;1]$. Par défaut, $\alpha = 1$

%Caractéristiques des réservoirs et enceintes des échangeurs => PERTES

UA_1 (kW/°C) Coefficient d'échange intérieur du réservoir de solution

UA_4 (kW/°C) Coefficient d'échange du réservoir d'eau

UA_{12} (kW/°C) Coefficient d'échange des tubes reliant 1 Stock de solution et 2 Générateur

UA_{23} (kW/°C) Coefficient d'échange des tubes reliant 2 Générateur et 3 Condenseur (aller simplement)

UA_{34} (kW/°C) Coefficient d'échange des tubes reliant 3 Condenseur et 4 Stock d'eau

UA_{2shint} (kW/°C) Coefficient d'échange à l'intérieur de la paroi du générateur

UA_{2shext} (kW/°C) Coefficient d'échange à l'extérieur de la paroi du générateur

MC_2 (kJ/°C) Capacité thermique de l'enveloppe du générateur

UA_{3shint} (kW/°C) Coefficient d'échange à l'intérieur de la paroi du condenseur

UA_{3shext} (kW/°C) Coefficient d'échange à l'extérieur de la paroi du condenseur

MC_3 (kJ/°C) Capacité thermique de l'enveloppe du condenseur

%Paramètres du capteur solaire (rendement)

$C_0 = 0.8;$

$C_1 = 3.5; \%W/m^2/K)$

$$C2 = 0.015; \%W/m^2/K^2)$$

Tbmin (°C) Température minimale de retour du caloporteur du bâtiment = Température minimale d'entrée du caloporteur dans le plancher chauffant

ris1 Rendement isentropique des circulateurs (circuits internes)

Tsol (°C) Température de l'ambiance des deux réservoirs supposée constante

Tamb (°C) Température de l'ambiance des deux échangeurs (générateur et condenseur) supposée constante

Tp2 (°C) Température de la paroi du générateur

Tp3 (°C) Température de la paroi du condenseur

MLiBr (kg) Masse de LiBr anhydre contenu dans le réservoir de solution (cas de la présence du dihydrate)

Qga (kWh) Énergie totale libérée par l'absorption

Qgd (kWh) Énergie totale utilisée pour la désorption

Qba (kWh) Énergie d'absorption utile au bâtiment (température de retour supérieure à 22°C)

Wp1 (kWh) Énergie totale fournie à la solution par le circulateur de solution

Wp4 (kWh) Énergie totale fournie à l'eau par le circulateur de l'eau

Qpga (kWh) Énergie thermique totale perdue au générateur pendant l'absorption

Qpgd (kWh) Énergie thermique totale perdue au générateur pendant la désorption

%Fonction

TAUSEL(T,x) : Température d'équilibre de l'eau liquide pour une pression de solution à une température T et concentration x

D.3. Algorithme de résolution

L'algorithme du code PROSSISIM est donné à la Figure D.2.

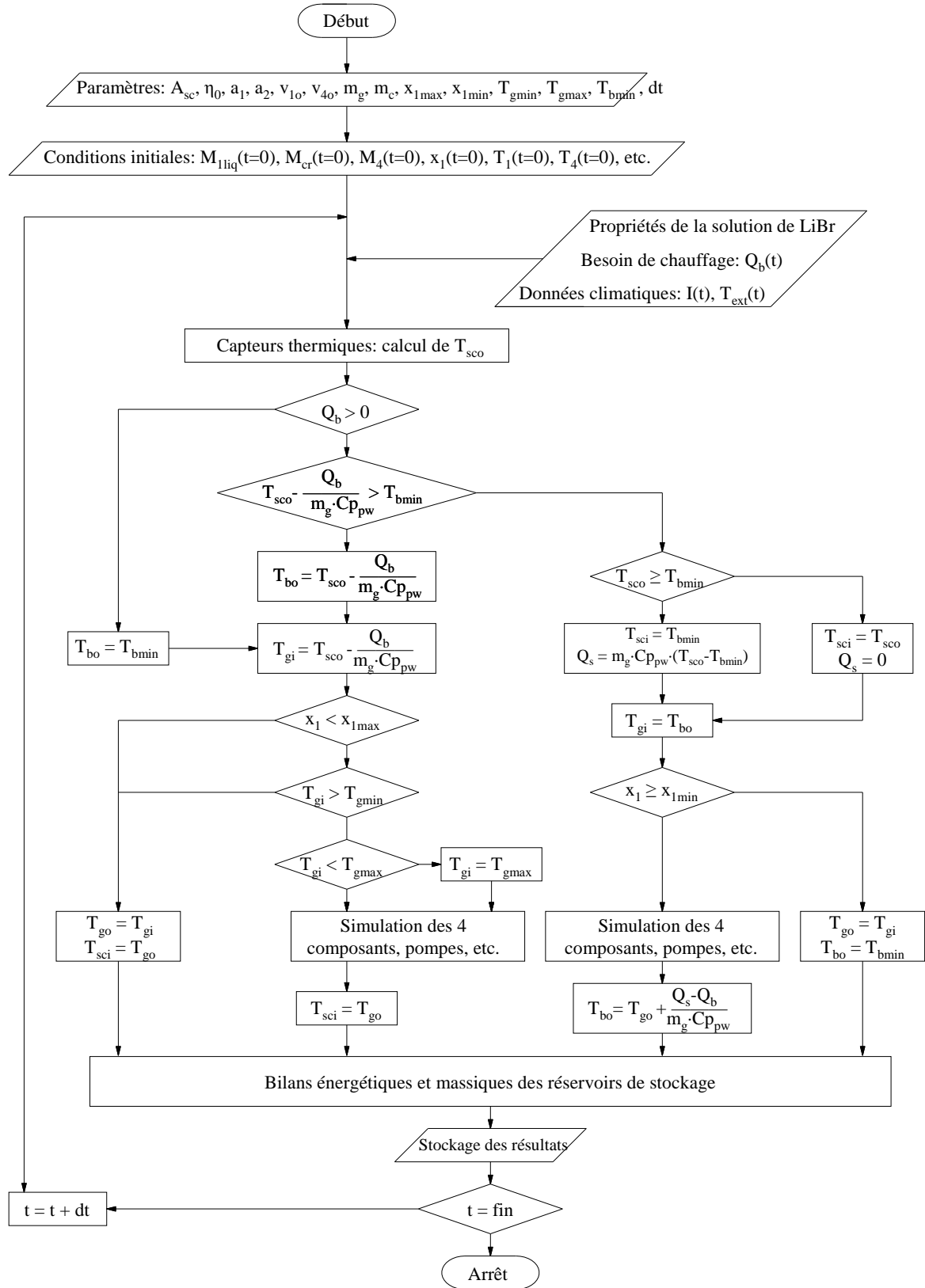


Figure D.2. Algorithme du code de calcul.

Les principales opérations et sous-modules du code sont ici présentés :

- ➡ Simples opérations sur les conditions initiales
- ➡ Chargement du fichier météo.txt
- ➡ Interpolation des données météorologiques en fonction du pas de temps des données et du pas de temps du calcul
- ➡ Calcul de la température moyenne du capteur solaire (caloporteur)
- ➡ Détermination de l'action à effectuer (désorption/absorption/néant)

Lorsque l'énergie solaire est suffisante, une partie est utilisée pour chauffer le bâtiment (le cas échéant), et l'autre pour assurer la désorption. S'il n'y a ni besoin de chauffage ni disponibilité de la chaleur solaire, seuls les échanges thermiques des composants avec l'ambiance sont pris en compte.

Test 1 : $B_c > 0$ i.e il y a besoin de chauffage

Si l'énergie apportée par les capteurs solaires suffit pour satisfaire totalement les besoins de chauffage (avec une température retour supérieure à T_{bmin}), on calcule T_{bo} et il n'y a pas d'absorption. La puissance solaire est diminuée du besoin du bâtiment et le reste sert à la désorption.

Si T_{sco} est supérieure à T_{bmin} mais la puissance apportée par les capteurs est insuffisante pour couvrir toute la demande de puissance de chauffe, le besoin de chauffage est réduit de la puissance solaire disponible. Le reste sera compensé par l'absorption.

Autrement, le soleil ne peut rien apporter et il y aura probablement absorption ($p=0$).

Si Test 1 donne FAUX i.e $B_c = 0$, alors l'indicateur $p = 1$.

Test 2 : $p=1$

Si la concentration de la solution dans le réservoir de solution ne dépasse pas la concentration maximale envisagée (objectif = fonction du ratio maximal de cristallisation), et que T_{gi} (qui est calculée) atteint la température minimale admissible d'entrée au générateur, il y a désorption ($G=1$).

Si Test 2 est FAUX i.e $p \neq 1$, et s'il y a de l'eau dans le réservoir d'eau, alors il y a absorption ($G=2$).

Dans les autres cas, ($G=0$).

Test 3 : $G \neq 0$ (il y a une réaction dans le générateur)

Lorsqu'il y a désorption ($G=1$), le débit de solution est $F_d \cdot v_{10}$ et $T_{ci} = T_{ext-3}$

Lorsqu'il y a absorption ($G=2$), $T_{ci} = 10^\circ\text{C}$

➡ Résolution des équations bilans de masse et d'énergie

Il s'agit de résoudre un système de 9 équations à 9 inconnues (T_{go} , T_2 , x_{2o} , T_3 , T_{co} , T_{p3} , Q_{p3} , T_{p2} , Q_{p2}):

$$\textcircled{1} \quad (UA)_2 \cdot \frac{T_{gi} - T_{go}}{\ln\left(\frac{T_{gi} - T_2}{T_{go} - T_2}\right)} = m_g \cdot C_{pe} \cdot (T_{gi} - T_{go}) \quad (\text{échangeur du générateur})$$

$$\textcircled{2} \quad T_3 = TAUSEL(T_2, x_{2o}) \quad (\text{température et pression d'équilibre condenseur-générateur})$$

$$\textcircled{3} \quad MC_3 \cdot \frac{dT_{p3}}{dt} = \frac{T_3 - T_{p3}}{R_{2sint}} - \frac{T_{p3} - T_{ref}}{R_{2sext}} \quad (\text{bilan thermique à la paroi du condenseur})$$

$$\textcircled{4} \quad Q_{p3} = \int_0^t \left(\frac{T_3 - T_{p3}}{R_{2sint}} \right) dt \quad (\text{énergie perdue du condenseur vers l'ambiance})$$

$$\textcircled{5} \quad m_c \cdot C_{pe} \cdot (T_{co} - T_{ci}) = m_{3i} \cdot h_{3i} + m_{3v} \cdot h_{3v} - m_{3o} \cdot h_{3o} - Q_{p3} \quad (\text{bilan thermique du condenseur})$$

$$\textcircled{6} \quad (UA)_3 \cdot \frac{T_{ci} - T_{co}}{\ln\left(\frac{T_{ci} - T_3}{T_{co} - T_3}\right)} = m_c \cdot C_{pe} \cdot (T_{ci} - T_{co}) \quad (\text{échangeur du générateur})$$

$$\textcircled{7} \quad MC_2 \cdot \frac{dT_{p2}}{dt} = \frac{T_2 - T_{p2}}{R_{2sint}} - \frac{T_{p2} - T_{ref}}{R_{2sext}} \quad (\text{bilan thermique à la paroi du générateur})$$

$$\textcircled{8} \quad Q_{p2} = \int_0^t \left(\frac{T_2 - T_{p2}}{R_{2sint}} \right) dt \quad (\text{énergie perdue du générateur vers l'ambiance})$$

$$\textcircled{9} \quad m_g \cdot C_{pe} \cdot (T_{go} - T_{gi}) = m_{2i} \cdot h_{2i} - m_{2o} \cdot h_{2o} - m_{2v} \cdot h_{2v} - Q_{p2} \quad (\text{bilan thermique du générateur})$$

L'évaluation des pertes thermiques ( quations    ,    ,     et    ) est détaillée à l'Annexe C.

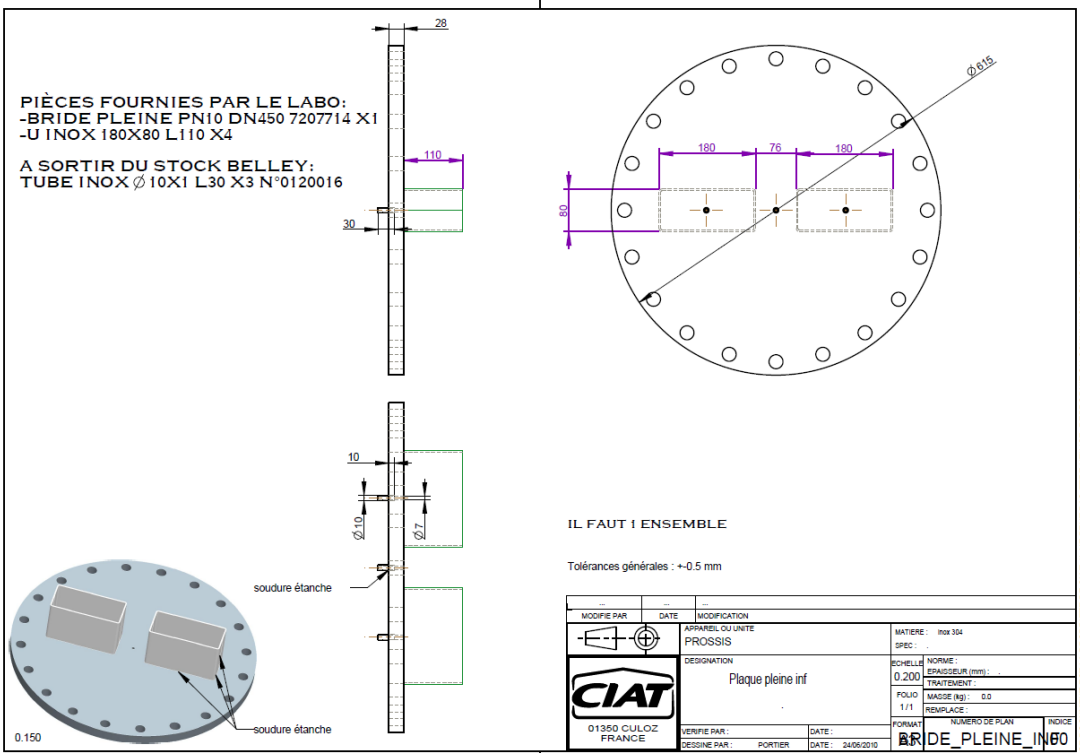
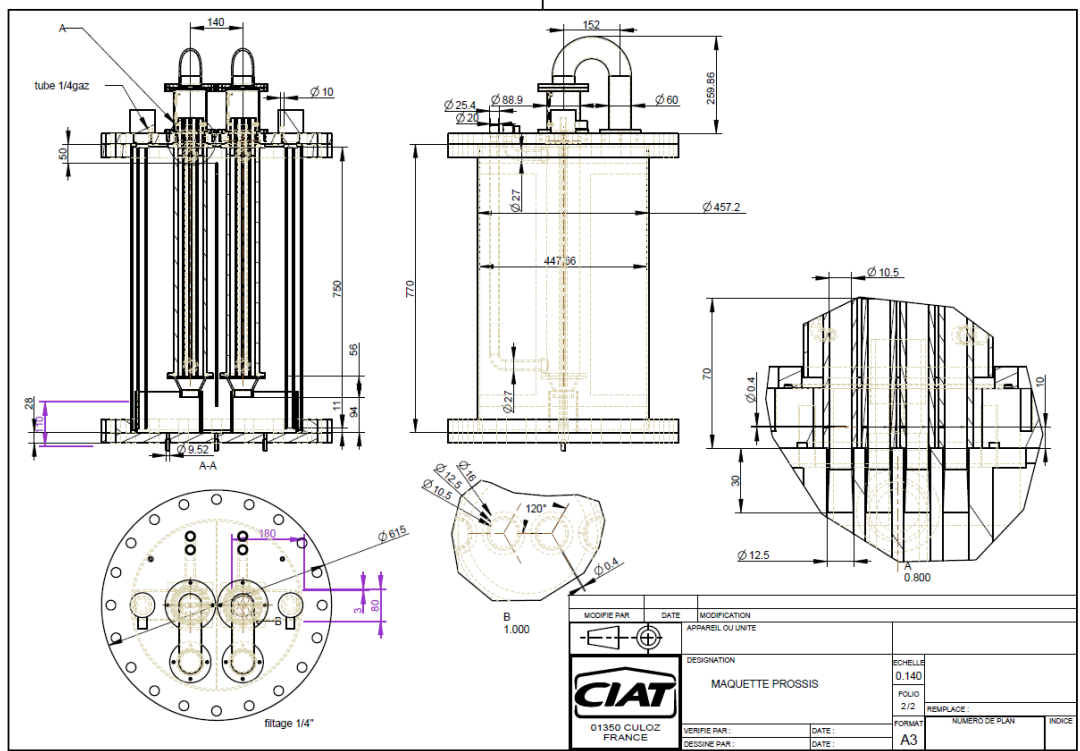
Dans le cas où l'énergie solaire apportée au générateur n'est pas suffisante pour qu'il y ait de la désorption, il y a seulement un échange de chaleur sensible.

Si rien ne se passe dans le générateur, le bilan thermique des enceintes est réalisé (refroidissement éventuel de l'échangeur/condenseur).

Pour la résolution, nous avons écrit deux algorithmes différents. Le premier, qui utilise la dichotomie pour la résolution présente l'avantage de toujours converger mais est lent et moins clair à lire. Le second, utilise un algorithme de résolution de système d'équations non-linéaire intégré dans Matlab par l'intermédiaire de sa fonction `fsolve`. La résolution est plus rapide et le code plus clair. Cependant, la convergence dépend de la solution initiale c'est-à-dire qu'il faut parfois modifier légèrement la solution initiale pour que l'algorithme converge.

➡ Bilans thermiques et massiques dans les réservoirs et incrémentation

Annexe E. Plans et coupes du réacteur et des échangeurs de chaleur et de masse



PIÈCES FOURNIS PAR LE LABO

- COUDE USINE Ø INT4 (X2) + PRISE Ø 4 (X2)
- COURBE À SOUDER DN50 X2
- TUBE 3/8" L30 SWAGELock X1 (A DÉBITER)
- BRIDE 9010035 X2
- BRIDE 9010036 X1
- BRIDE 9010037 X1

A SORTIR DU STOCK

- TUBE DN80 L113 X1 N°0120210
- TUBE DN 50 L154 X1 N°0120206
- TUBE DN50 L26 X1 N°0120206

IL FAUT 2 ENSEMBLES
Tolérances générales : +0.5 mm

MODIFIÉ PAR	DATE	MODIFICATION	MATIERE : INOX
APPAREIL, OU UNITE	PROSSIS	DESIGNATION	NORME : EPAISSEUR (mm) : TRAITEMENT : FOLIO 1/2 REMPLECE :
CIAT	01350 CULOZ FRANCE	collecteur alim/ retour gaz	FORMAT NUMERO DE PLAN INDEX
VERIFIE PAR :	DATE :	DATE :	INDEX
DESIGNE PAR :	PORTIER	16/11/2010	INDEX

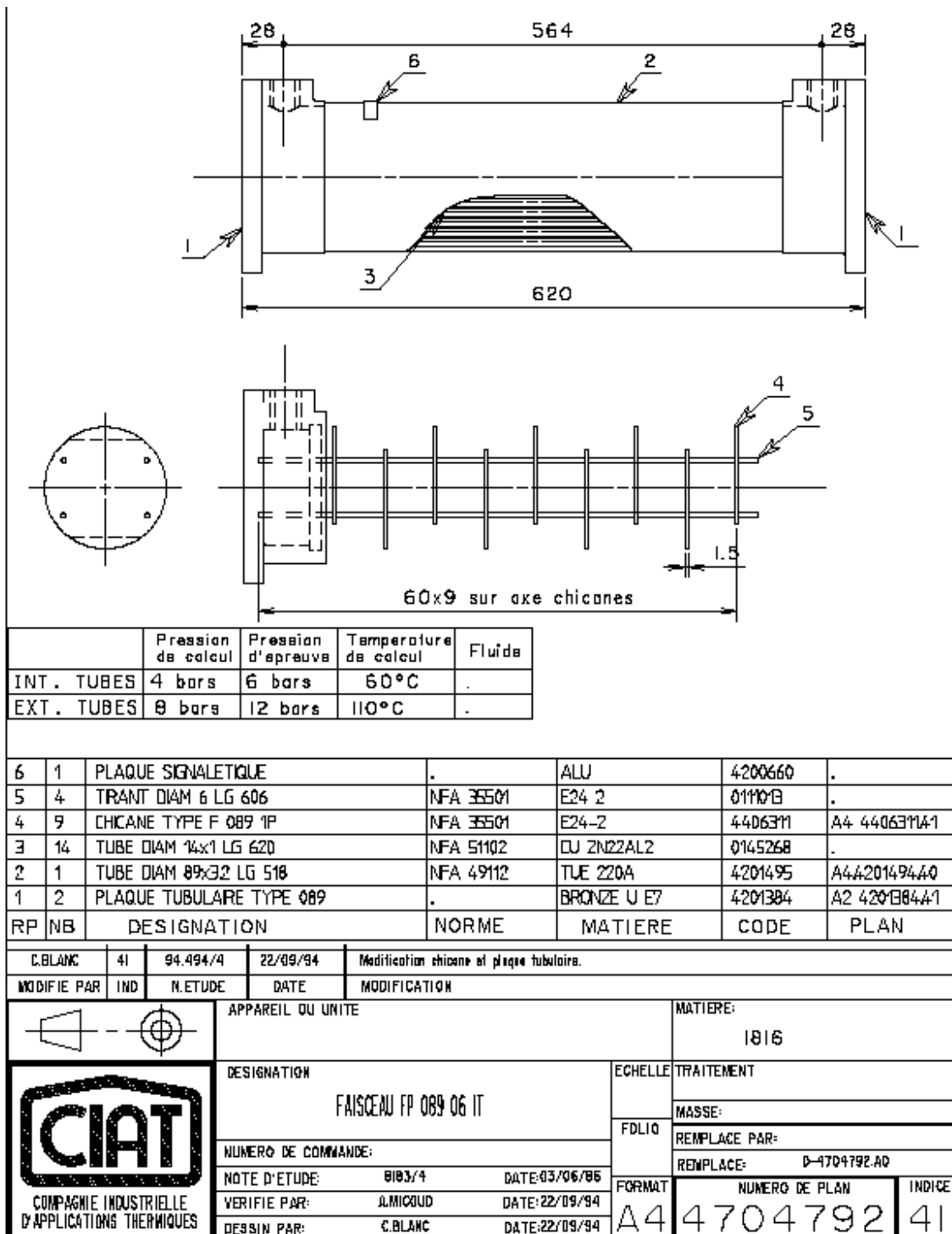
CE DOCUMENT EST LA PROPRIETE DE CIAT. IL NE PEUT PAS ETRE UTILISE, REPRODUIT OU COMMUNIQUE SANS AUTORISATION ECRITE

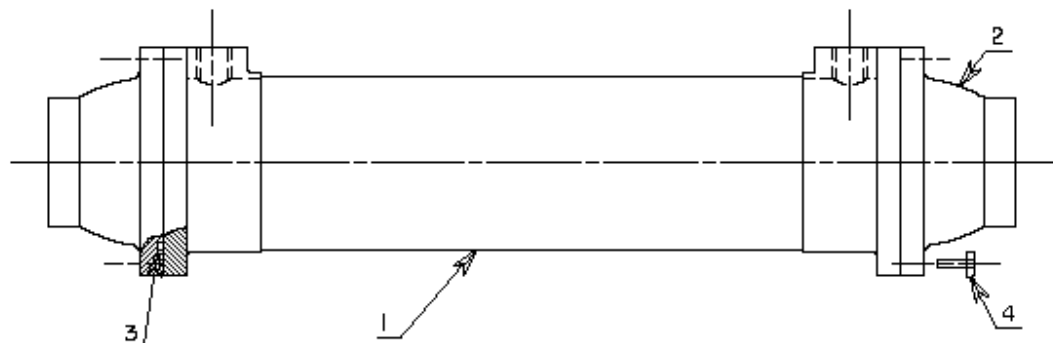
perçage sur tube Ø 7

perçage sur tube Ø 4

MODIFIÉ PAR	DATE	MODIFICATION	MATIERE : INOX
APPAREIL, OU UNITE	PROSSIS	DESIGNATION	NORME : EPAISSEUR (mm) : TRAITEMENT : FOLIO 2/2 REMPLECE :
CIAT	01350 CULOZ FRANCE	collecteur alim/ retour gaz	FORMAT NUMERO DE PLAN INDEX
VERIFIE PAR :	DATE :	DATE :	INDEX
DESIGNE PAR :	PORTIER	16/11/2010	INDEX

CE DOCUMENT EST LA PROPRIETE DE CIAT. IL NE PEUT PAS ETRE UTILISE, REPRODUIT OU COMMUNIQUE SANS AUTORISATION ECRITE






	Pression de calcul	Pression d'épreuve	Température de calcul	Fluide
INT. TUBES	4 bars	6 bars	60°C	.
EXT. TUBES	8 bars	12 bars	110°C	.

4	8	VIS HM 8X20	.	ADER Z	0409935	.
3	2	JOINT TORIQUE	.	EPT	4200284	A4 420028342
2	2	BOITE DISTRIBUTION ET RETOUR	.	BRONZE UE7	4201380	A3 4201380A0
1	1	CORPS FAISCEAUX FP 089	.	.	4704792	A4 470479241

C.BLANC	41	94.494/4	23/09/94	Changement indice faisceau.
MODIFIE PAR	IND	N. ETUDE	DATE	MODIFICATION

	APPAREIL OU UNITE		MATIERE: B1816	
	DESIGNATION ECHANGEUR FP 089 06 IT		ECHELLE	TRAITEMENT
	NUMERO DE COMMANDE:		FOLIO	MASSE:
	NOTE D'ETUDE: 86206/4 DATE: 18/11/86		REPLACE PAR:	
	VERIFIE PAR: J.MICHAUD DATE: 22/09/94		REPLACE: D-4904293.A0	
DESSIN PAR: C.BLANC DATE: 22/09/94		FORMAT A4	NUMERO DE PLAN 4904293	INDICE 41

Annexe F. Dimensionnement des échangeurs de chaleur et de masse

Les deux échangeurs sont identiques et ont été dimensionnés par la CIAT (partenaire industriel du projet PROSSIS). Il s'agit d'évaporateurs à film tombant à l'intérieur des tubes (Évaporation intra-tubulaire film tombant/ vapeur à contre-courant avec recirculation liquide). Nous avons choisi de présenter sommairement la vérification du dimensionnement à laquelle nous avons procédé.

La plupart des corrélations sont issues de la DR47 : Falling Film Evaporators d'HTFS (P. B. Whalley (1978)) comme cela nous a été indiqué par la CIAT.

Données de dimensionnement de l'évaporateur		
T_{ci}	12 °C	Température d'entrée secondaire
T_{co}	7 °C	Température de sortie secondaire
T_{3i}	5 °C	Température d'entrée du réfrigérant
T_3	6 °C	Température de saturation dans l'évaporateur
τ	10	Taux de recirculation
Q_3	1500 W	Puissance de calcul en évaporateur
$UA_{2ext} = UA_{3ext}$	$5000 \text{ W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1}$	Coefficient d'échange extérieur (caloporteur sur les tubes)
d_i	11.7 mm	Diamètre interne du tube
d_e	12.7 mm	Diamètre externe du tube
λ_{tube}	$100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Conductivité thermique du tube (laiton)
n	14	Nombre de tubes dans la calandre

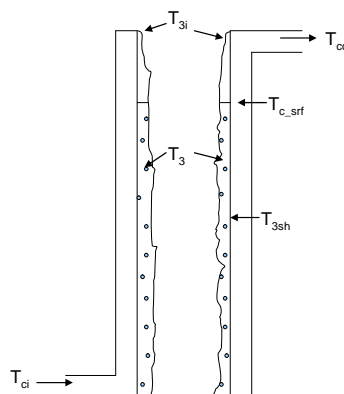


Figure 1. Différentes températures utilisées dans le calcul en mode évaporateur

Calcul des débits	
$m_{3v} = \frac{Q_3}{\tau \cdot (h_{3o} - h_{3i}) + (h_{3v} - h_{3o})}$ $h_{3i} = h_{wliq}(T_{3i}), h_{3o} = h_{wliq}(T_3), h_{3v} = h_{wv}(T_3)$ $m_{3v} = 0.0006 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$	Débit vapeur

$Q_{3_srf} = m_{3v} \cdot \tau \cdot (h_{3o} - h_{3i}) = 25.2 W$	Puissance sous-refroidissement
$Q_{3_evap} = m_{3v} \cdot (h_{3v} - h_{3o}) = 1493 W$	Puissance évaporation « pure »
$m_c = \frac{Q_3}{Cp_w \cdot (T_{ci} - T_{co})}$ $Cp_w = Cp_w \cdot ((T_{ci} + T_{co}) / 2)$ $m_c = 0.07 kg \cdot s^{-1}$	Débit au secondaire
$P_3 = P_w(T_3)$ $P_3 = 1.002 kPa$	Pression de saturation de l'eau à l'entrée de l'évaporateur
Détermination du coefficient d'échange interne	
$\Gamma = \tau \cdot \frac{m_{3v}}{\pi \cdot d_i \cdot n}$ $\Gamma = 11.7 g \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$	Débit massique liquide par unité de longueur [2]
$Re = \frac{4\Gamma}{\mu_{wliq}}$ $\mu_{wliq} = \mu(T_3) = 1471.6 \cdot 10^{-6} Pa \cdot s$ $Re = 31.7$	Nombre de Reynolds [2]
$U_{3_srf} = 1.2 \cdot \frac{35}{17} \cdot \left(\frac{g \cdot \rho_{wliq}^2 \cdot \lambda_{wliq}^3}{3 \cdot \mu_{wliq} \cdot \Gamma} \right)^{1/3}$ $\lambda_{wliq} = \lambda(T_3) = 0.5697 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ $\rho_{wliq} = \rho(T_3) = 999.89 kg \cdot m^{-3}$ $U_{3_srf} = 8097 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Coefficient d'échange en régime laminaire, partie « Réchauffement liquide sous refroidi » [4] (14)
$U_{3_evap} = 1.2 \cdot \left(\frac{g \cdot \rho_{wliq}^2 \cdot \lambda_{wliq}^3}{3 \cdot \mu_{wliq} \cdot \Gamma} \right)^{1/3}$ $U_{3_evap} = 3933 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Coefficient d'échange en régime laminaire, partie « Évaporation » [4] (8)
Calcul des dimensions de l'échangeur	
$U_{3_srf,global} = \left[\frac{1}{U_{3ext}} \cdot \frac{d_i}{d_e} + \frac{1}{U_{3_srf}} + \frac{d_i \cdot \ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right)}{2 \cdot \lambda_{tube}} \right]^{-1}$ $U_{3_srf,global} = 3199 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Coefficient global d'échange partie sous-refroidie
$U_{3_evap,global} = \left[\frac{1}{U_{3ext}} \cdot \frac{d_i}{d_e} + \frac{1}{U_{3_evap}} + \frac{d_i \cdot \ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right)}{2 \cdot \lambda_{tube}} \right]^{-1}$ $U_{3_evap,global} = 2256 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Coefficient global d'échange partie évaporation

$T_{c_srf} = \frac{Q_{3_srf}}{m_c \cdot Cp_w} + T_{ci}$ $T_{c_srf} = 7.9^{\circ}C$	
$\Delta TLM_{3_evap} = \frac{T_{ci} - T_{c_srf}}{\ln\left(\frac{T_{ci} - T_3}{T_{c_srf} - T_3}\right)}$ $\Delta TLM_{3_evap} = 2.87^{\circ}C$	DTLM partie évaporation
$\Delta TLM_{3_srf} = \frac{(T_{c_srf} - T_3) - (T_{co} - T_{3i})}{\ln\left(\frac{T_{c_srf} - T_3}{T_{co} - T_{3i}}\right)}$ $\Delta TLM_{3_srf} = 1.5^{\circ}C$	DTLM partie sous-refroidissement
$A_{3_evap} = \frac{Q_{3_evap}}{U_{3_evap, global} \cdot \Delta TLM_{3_evap}}$ $A_{3_evap} = 0.230 m^2$	Surface d'échange partie évaporation
$A_{3_srf} = \frac{Q_{3_srf}}{U_{3_srf, global} \cdot \Delta TLM_{3_srf}}$ $A_{3_srf} = 0.005 m^2$	Surface d'échange partie sous-refroidie
$L_t = \frac{A_{3_srf} + A_{3_evap}}{\pi \cdot d_i \cdot n}$ $L_t = 0.46 m$	Longueur de tube
Détermination du nombre de Reynolds minimum pour assurer le mouillage de la paroi	
$T_{3sh} = T_3 + \frac{Q_{3_evap}}{U_{3_evap} \cdot A_{3_evap}}$ $T_{3sh} = 7.7^{\circ}C$	
$Re_{min} = \frac{4 \cdot g \cdot \rho_{wliq}^2}{3 \cdot \mu_{wliq}^2} \cdot (1.2 \cdot 10^{-12} + 1.76 \cdot 10^{-8} \cdot \sigma \cdot \Delta \sigma)$ $\sigma(T_3) = 0.0748 N \cdot m^{-1} \quad \sigma(T_{3sh}) = 0.0746 N \cdot m^{-1}$ $\Delta \sigma = \sigma(T_3) - \sigma(T_{3sh})$ $Re_{min} = 9.1$	<p>Nombre de Reynolds minimum pour assurer le mouillage de la paroi [3] (18)</p> <p>Tension superficielle à l'interface liquide vapeur</p> <p>et tension superficielle à la paroi</p> <p>$Re_{min} < Re$: le mouillage de la paroi est assurée</p>
Détermination du coefficient caractérisant la possibilité d'engorgement	
$V_{wvap} = \frac{m_{3v}}{\rho_{wvap} \cdot \left(\frac{\pi \cdot d_i^2 \cdot n}{4}\right)}$ $V_{wvap} = 54.9 m \cdot s^{-1}$	Vitesse superficielle de la vapeur

$V_{wliq} = \frac{\tau \cdot m_{3v}}{\rho_{wliq} \cdot \left(\frac{\pi \cdot d_i^2 \cdot n}{4} \right)}$ $V_{wliq} = 0.004 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse superficielle du liquide
$C = \left[g \cdot d_i \cdot (\rho_{wliq} - \rho_{wvap}) \right]^{-1/4} \cdot \left[\left(V_{wvap}^2 \cdot \rho_{wvap} \cdot \frac{\sigma_0}{\sigma} \right)^{1/4} + \left(V_{wliq}^2 \cdot \rho_{wliq} \right)^{1/4} \right]$ $\sigma_0 = 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ $C = 0.76$	Coefficient C [5] (1) $C = 0.73 > C_{\text{max recommandé}} = 0.75$ Il y a un risque d'engorgement
Perte de charge vapeur	
$\Delta P_3 = 1.15 \cdot \frac{\xi}{d_i} \cdot \frac{\rho_{wvap}}{2} \cdot \left(\frac{V_{wvap}}{2} \right)^2 \cdot L_t$ $\xi = \frac{64}{\text{Re}}$ $\Delta P_3 = 0.3 \text{ kPa}$	Pertes de charge Augmentation de 15% pour prendre en compte la présence du film à contre-courant" Régime laminaire Valeur relativement élevée
Dimensions du distributeur de liquide	
Nombre d'orifice par tube : 3 Coefficient de débit : c = 0.82 Hauteur liquide : h = 0.02 m $\frac{\tau \cdot m_{3v}}{3 \cdot n \cdot \rho_{wliq}} = c \cdot A_{\text{orifice}} \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot h} \text{ soit } d_{\text{orifice}} = 0.60 \text{ mm}$ On recalcule la hauteur correspondant au diamètre de 0.4mm réalisé : h = 0.1 m.	Diamètre d'orifice très faible : problème réalisation Il n'y a pas suffisamment de hauteur disponible dans la chambre de distribution : il y aura donc un débordement.

➡ Vérification du dimensionnement de la calandre (Méthode de KERN [7,8])

Données		
D_i	82.5 mm	Diamètre interne de la calandre
p	18.1 mm	Pas triangulaire
l_b	60 mm	Espacement des chicanes

$D_{eq} = \frac{3.464 \cdot p^2}{\pi \cdot d_e} - d_e$ $D_{eq} = 0.016 \text{ m}$	Diamètre hydraulique équivalent
$A_s = D_i \cdot l_b \cdot \left(1 - \frac{d_e}{p} \right)$ $A_s = 0.0015 \text{ m}^2$	Surface passante maximale
$\text{Re} = \frac{m_c}{A_s} \cdot \frac{D_{eq}}{\mu_{wliq}}$ $\text{Re} = 781$	Nombre de Reynolds La méthode de KERN est plutôt appropriée pour $\text{Re} > 2000$.

<p>Considérons un débit de $0.3 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la calandre. Le nombre de Reynolds devient 2340.</p> <p>On obtient alors :</p> $U_{3_ext} = \frac{0.36}{D_{eq}} \cdot \lambda_e \cdot R_e^{0.55} \cdot P_r^{1/3}$ $U_{3_ext} \approx 2157 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	<p>Coefficient d'échange</p> <p>Même avec un débit plus élevé dans la calandre, le coefficient d'échange obtenu est inférieur à la valeur initiale estimée de $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.</p> <p>On peut donc déterminer les capacités de l'échangeur à partir de cette valeur (démarche inverse)</p>
<p>Déterminons les capacités de l'échangeur à partir de ce nouveau coefficient. La démarche inverse conduit à :</p> <p>$m_{3v} = 0.0005 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\tau = 12$</p> <p>$Q_{3_evap} = m_{3v} \cdot (h_{3v} - h_{3o}) = 1250 \text{ W}$</p>	<p>pour atteindre ces valeurs, il devient nécessaire de prendre un débit d'au moins $0.3 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la calandre, ce qui est plus grand que le débit prévu.</p>
$\Delta P_{3_ext} = 8 \cdot j_f \cdot \frac{D_i}{D_{eq}} \cdot \frac{L_t}{l_b} \cdot \frac{1}{2 \cdot \rho} \cdot \left(\frac{m_c}{A_s} \right)^2 \cdot \left(\frac{\mu_e}{\mu_p} \right)^{0.14}$ <p>$j_f \approx 0.07$</p> <p>$\Delta P_{3_ext} = 512 \text{ Pa}$</p>	<p>Perte de charge [8]</p>

► Vérification en mode condensation (Condensation intra-tubulaire)

Données de vérification en mode condenseur		
T_{ci}	20 °C	Température d'entrée secondaire
T_{3i}	75°C	Température de la vapeur surchauffée
T_3	30 °C environ	Température de saturation dans le condenseur
Q_3	5000 W environ	Puissance de calcul en mode condenseur
m_c	$0.3 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$	Débit d'eau dans le secondaire

Vérification	
$Q_3 = m_c \cdot C_p \cdot (T_{co} - T_{ci})$ $Q_3 = U_{3_cond} A_{3_evap} \cdot (T_3 - T_{3sh})$ $Q_3 = U_{3_cond, global} A_{3_evap} \cdot \frac{T_{co} - T_{ci}}{\ln \left(\frac{T_3 - T_{ci}}{T_3 - T_{co}} \right)}$ $U_{3_cond} = 0.943 \cdot \left[\frac{g \cdot \rho_{wliq} \cdot (\rho_{wliq} - \rho_{wvap}) \cdot \lambda_{wliq}^3}{L \cdot \mu_{wliq} \cdot (T_3 - T_{3sh})} \right]^{1/4}$	<p>Vérification</p> <p>Régime laminaire</p>

$U_{3_cond,global} = \left[\frac{1}{U_{3_ext}} \cdot \frac{d}{D} + \frac{1}{U_{3_cond}} + \frac{d \cdot \ln\left(\frac{D}{d}\right)}{2 \cdot \lambda_{tube}} \right]^{-1}$ <p>La résolution conduit à :</p> $Q_3 = 6766 W \quad T_{3sh} = 32.1^\circ C$ $T_{co} = 25.4^\circ C \quad U_{3_cond} = 9664 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ $T_3 = 34.3^\circ C \quad U_{3_cond,global} = 1868 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Conditions satisfaisantes avec le débit de $0.3 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la calandre.
$m_{3v} = \frac{Q_3}{h_{3wvap} - h_{3wliq}}$ $m_{3v} = 0.003 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$	Débit de vapeur
$Re = \frac{4\Gamma}{\mu_{wliq}} = \frac{4}{\mu_{wliq}} \cdot \frac{m_{3v}}{\pi \cdot d \cdot n}$ $Re = 26$	On est bien en régime laminaire

► Vérification en mode absorbeur

Données de vérification		
L	0.62 m	Longueur tube
m_{2i}	$0.006 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$	Débit de la solution entrant à l'absorbeur
x_{2i}	58 m%	Concentration de la solution entrant à l'absorbeur
T_{2i}	$8^\circ C$	Température de la solution entrant à l'absorbeur
m_c	$0.3 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$	Débit d'eau dans le secondaire
T_{qi}	$25^\circ C$	Température d'entrée secondaire
Q_2	1500 W environ	Puissance de calcul en mode absorption

Détermination du coefficient d'échange interne	
$Re = \frac{4\Gamma}{\mu_{wliq}} = \frac{4}{\mu_{wliq}} \cdot \frac{m_{2i}}{\pi \cdot d_i \cdot n}$ $\mu_{sol} = \mu(T_{2i}, x_{2i}) = 8879.4 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ $Re = 5.3$	Nombre de Reynolds [2]
$Nu = 0.822 \cdot Re^{-0.22}$ $U_{2_int} = \frac{\lambda}{d_i} \cdot Nu$ $U_{2_int} = 2094 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	Coefficient d'échange interne [9]
Calcul des dimensions de l'échangeur	
$U_{2,global} = \left[\frac{1}{U_{2_ext}} \cdot \frac{d_i}{d_e} + \frac{1}{U_{2_int}} + \frac{d \cdot \ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right)}{2 \cdot \lambda_{tube}} \right]^{-1}$	Coefficient global d'échange de la partie sous-refroidie

$U_{2,global} = 1100 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	
$Q_2 = m_g \cdot C_{p_g} \cdot (T_{go} - T_{gi})$ $Q_2 = U_{2,int} A_2 \cdot (T_2 - T_{2sh})$ $Q_2 = U_{2,global} A_2 \cdot \frac{T_{go} - T_{gi}}{\ln \left(\frac{T_2 - T_{gi}}{T_2 - T_{go}} \right)}$ La résolution conduit à : $Q_2 = 1764 W$ $T_2 = 30.8^\circ C$ $T_{go} = 26.4^\circ C$ $T_{2sh} = 28.1^\circ C$	Vérification Conditions satisfaisantes ($Q_2 > 1500 W$) pour le débit de $0.3 kg \cdot s^{-1}$ dans la calandre. La puissance devrait être aussi de l'ordre de $1500 W$ pour le débit de $0.1 kg \cdot s^{-1}$.

Nous ne disposons pas de corrélation pour la vérification en mode désorbeur. Cependant, on s'attend à de meilleurs coefficients de transferts en désorption qu'en absorption ce qui rend cette vérification non nécessaire.

Références

- [1] Whalley PB. Falling film evaporation. Introduction and design principles. HTFS-DR47, Part 1 (AERE-R8990). 1978.
- [2] Whalley PB, Azzopardi BJ. Falling film evaporation. Hydrodynamics of falling film flow. HTFS-DR47, Part 2 (AERE-R8991). 1978.
- [3] Whalley PB. Falling film evaporation. Dry patch formation in falling film flow. HTFS-DR47, Part 3 (AERE-R8992). 1978.
- [4] Whalley PB. Falling film evaporation. Heat transfer in falling film flow. HTFS-DR47, Part 4 (AERE-R8993). 1978.
- [5] Whalley PB. Falling film evaporation. Flooding in falling film evaporation. HTFS-DR47, Part 5 (AERE-R8994). 1978.
- [6] Whalley PB. Falling film evaporation. Liquid distribution in falling film evaporators. HTFS-DR47, Part 6 (AERE-R8995). 1978.
- [7] Edwards JE. Design and Rating of. Shell and Tube Heat Exchangers. 2008 Nov 24 [Available from: <http://www.chemstations.net/documents/shell.pdf>.
- [8] LUO L. Echangeurs de chaleur. Cours EBE 4^{ème} année. Polytech Annecy-Chambéry.
- [9] Chun KR, Seban RA. Heat transfer to evaporating liquid films. Journal of Heat Transfer, 1971, 93, 391-396

Annexe G. Montage du prototype

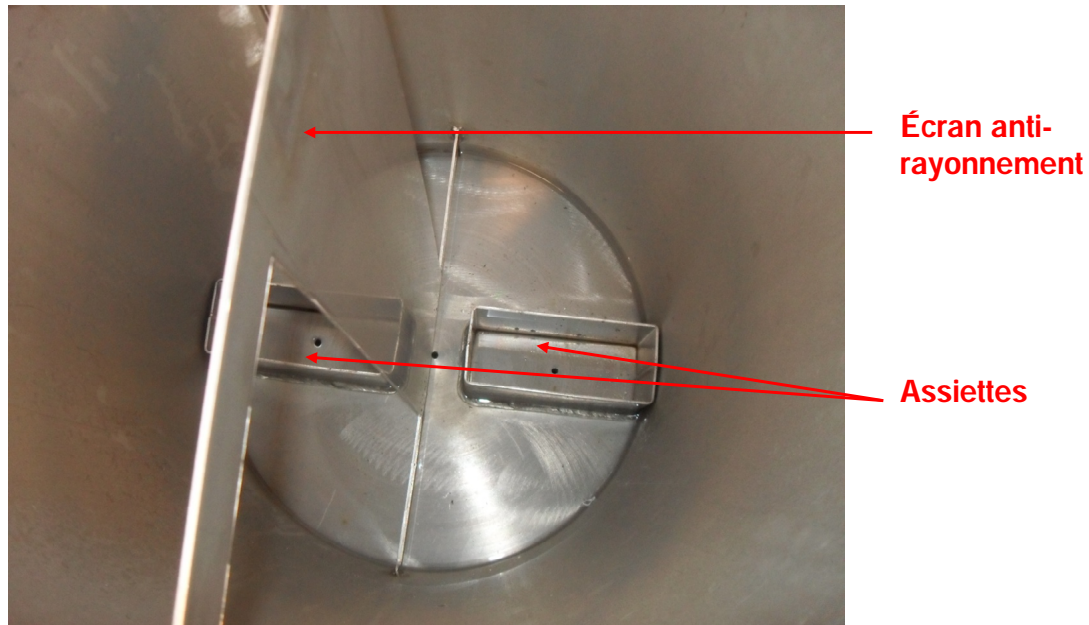


Figure G.1. Intérieur du réacteur avant la mise en place des échangeurs.

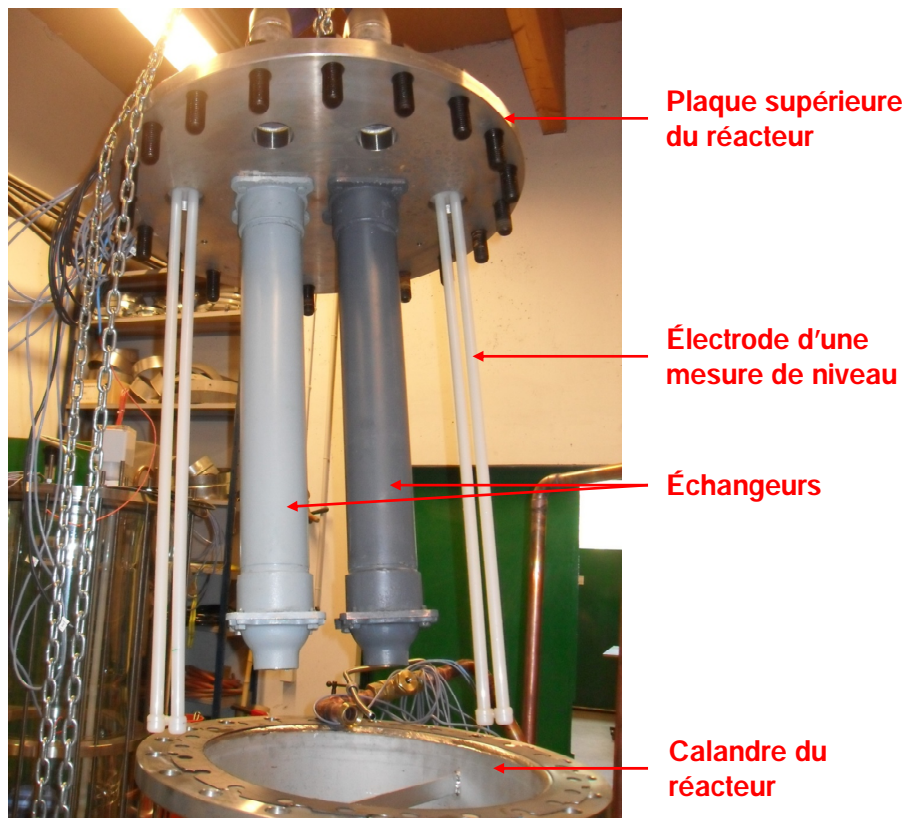


Figure G.2. Installation des échangeurs dans le réacteur.

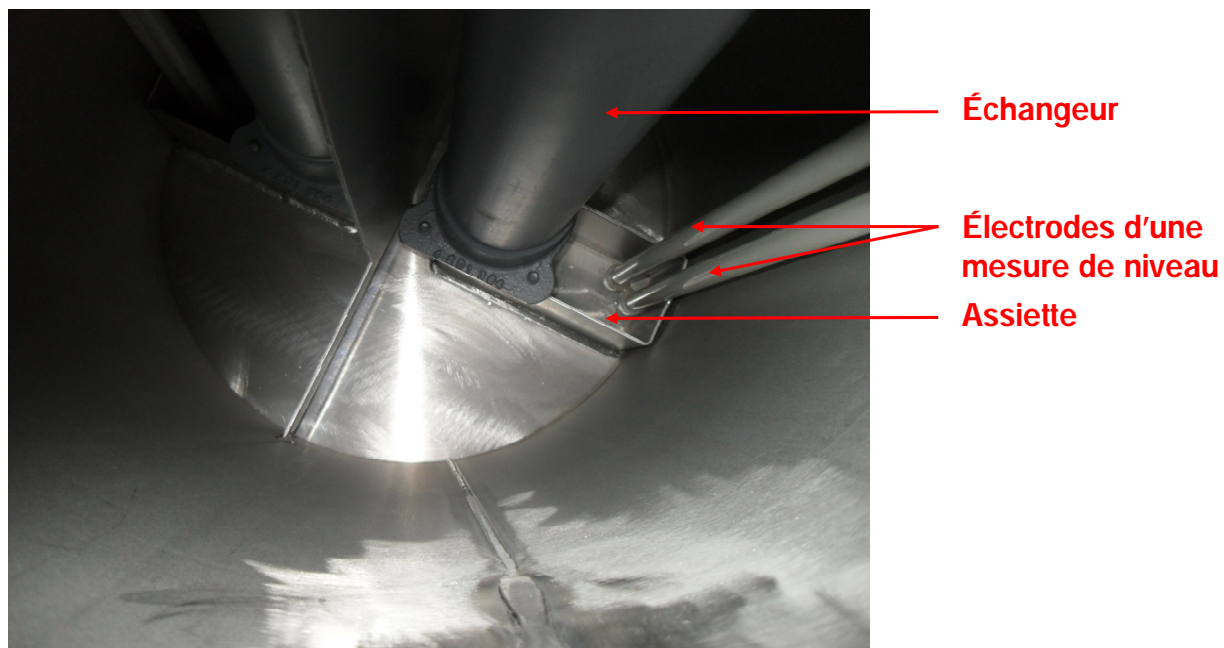


Figure G.3. Intérieur du réacteur après la mise en place des échangeurs et des mesures de niveau.

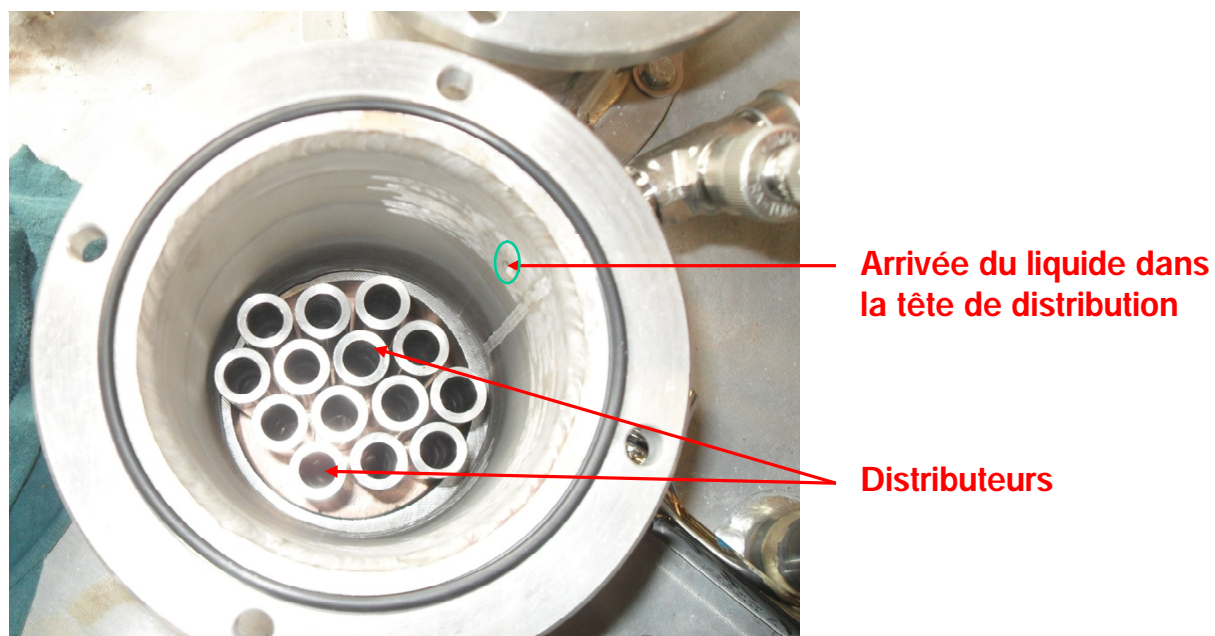


Figure G.4. Tête de distribution du liquide dans l'échangeur.



Figure G.5. Déplacement du prototype du LOCIE à l'INES où ont lieu les tests.

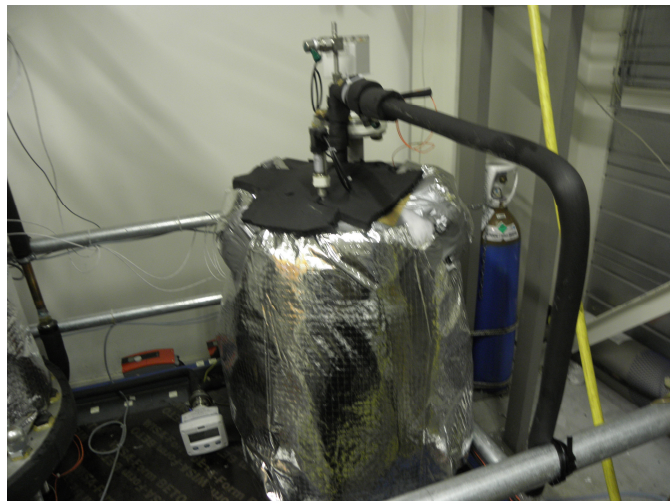

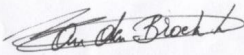


Figure G.6. Réacteur (à gauche) et réservoir d'eau (à droite) après isolation.

Annexe H. Qualité du bromure de lithium utilisé

CERTIFICATE OF ANALYSIS	
Product 19987	Lithium bromide, 99+%, for analysis, anhydrous
Specifications	
Appearance	White to beige powder
Assay Argentometry	>99.0 %
Loss on drying	<0.3 % (400°C)
Insoluble matter in H ₂ O	<0.005 %
pH	6 to 12 (4% soln., 20°C)
Trace analysis	Type: Na measure < 300 ppm Type: K measure < 300 ppm Type: Ca measure < 50 ppm Type: Mg measure < 20 ppm Type: Fe measure < 10 ppm Type: Cu measure < 3 ppm Type: SO ₄ measure < 100 ppm Type: CO ₃ measure < 300 ppm Type: Cl measure < 1500 ppm
General Product Data	
Version	00
CAS No.	7550-35-8
Molecular weight	86.84
Molecular formula	Br Li
Linear formula	LiBr
Flash point (°C)	
Lot Specific Data for Lot No.: A0292867	
Appearance	White powder
Assay Argentometry	99.5 %
Loss on drying	0.1 % (400°C)
Insoluble matter in H ₂ O	<0.005 %
pH	11.2 (4% soln., 20°C)
Trace analysis	Type: Na measure < 300 ppm Type: K measure < 10 ppm Type: Ca measure 50 ppm Type: Mg measure < 10 ppm Type: Fe measure < 10 ppm Type: Cu measure < 3 ppm Type: SO ₄ measure 30 ppm Type: CO ₃ measure 70 ppm Type: Cl measure < 20 ppm





Issued: 3-08-10
L. Van den Broek Quality Assurance Manager

Acros Organics Geel West Zone 2, Janssen Pharmaceuticaaan 3a, B-2440 Geel, Belgium Tel +32 14/57.52.11 - Fax +32 14/59.34.34 Internet: <http://www.acros.com>
1 Reagent Lane, Fair Lawn, NJ 07410, USA Fax 201-796-1329

Annexe I. Exploitation des résultats expérimentaux

I.1. Incertitudes sur la détermination de la concentration

Nous utilisons l'expression (1) [1] pour retrouver la concentration de la solution à partir de la mesure de la masse volumique et de la température de la solution.

$$d_{\text{LiBr}} = \frac{1145.36 + 470.84 \cdot X + 1374.79 \cdot X^2}{1000} - (33.3393 + 57.1749 \cdot X) \cdot \frac{(T + 273.15)}{100000} \quad (I1)$$

d_{LiBr} [$\text{t} \cdot \text{m}^{-3}$] ; x [-] ; T [$^{\circ}\text{C}$]

Trois incertitudes interviennent dans cette détermination :

- la déviation absolue maximale associée à la corrélation (1) liant la masse volumique, la température et la concentration : elle est de 0.51% [1] ;
- l'incertitude sur la mesure de masse volumique (appareil): $0.001 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$;
- l'incertitude sur les mesures de températures utilisées dans nos tests : 0.2°C .

Les valeurs de masse volumique mesurées pendant les tests sont comprises entre 1.45 et $1.75 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$. Voici la démarche suivie pour évaluer l'erreur maximale [2]:

On néglige d'abord l'incertitude due à la mesure de température T .

1-Calculer la valeur de la concentration X à partir de la température T et de la masse volumique d mesurée en utilisant la corrélation (1);

Par exemple on a mesurée $d = 1.6 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$; $T = 50^{\circ}\text{C}$. La corrélation conduit à $X = 54.39 \text{ m\%}$.

2-Déterminer les masses volumiques extrêmes (minimale et maximale) si on prend en compte l'incertitude sur la mesure de masse volumique et la déviation maximale associée à la corrélation ;

Incertitudes de mesure : $d' = 1.6 \pm 0.001$

Déviation de la corrélation : $d'' = (1.6 \pm 0.001) \cdot (1 + 0.51\%)$

On obtient alors les masses volumiques extrêmes : $d_{\min} = 1.591 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$; $d_{\max} = 1.607 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$

3-Calculer les concentrations associées à ces deux masses volumiques à partir de (1) à la température T et en déduire l'erreur maximale pour une mesure de température supposée certaine: $X_{\min} = 53.88 \text{ m\%}$; $X_{\max} = 54.79 \text{ m\%}$.

$E_{\min} = 53.88 - 54.39 = -0.52 \text{ m\%}$; $E_{\max} = 54.79 - 54.39 = +0.40 \text{ m\%}$

L'incertitude maximale absolue est donc de 0.52 m\% en négligeant l'incertitude de mesure sur la température. Cela correspond à une incertitude inférieure à 1%.

La Figure I.1 présente les incertitudes relatives calculées pour différentes températures en fonction de la mesure de température. Elles sont majorées à 1.3%.

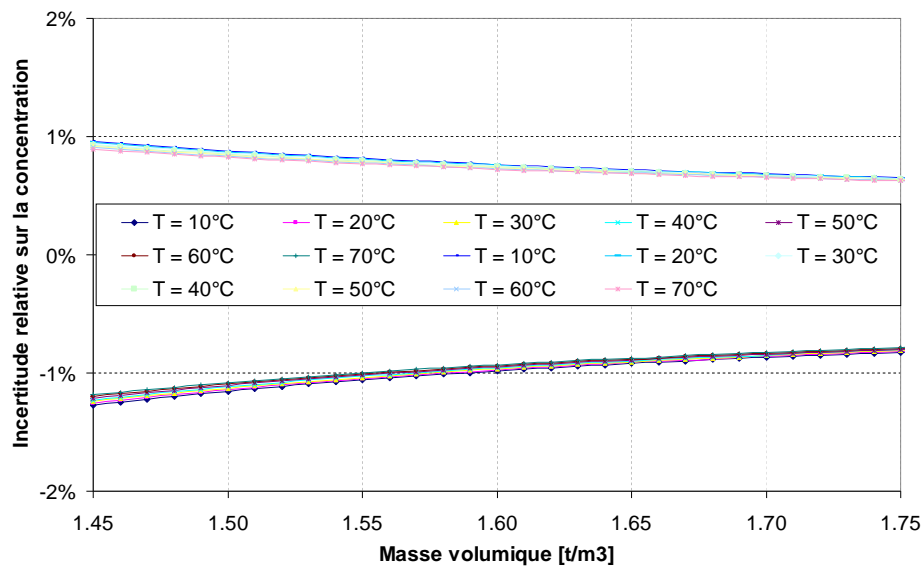


Figure I.1. Incertitudes sur l'évaluation de la concentration de la solution.

On montre ensuite que l'incertitude sur la température est insignifiante, comparée à celle de la masse volumique. Pour cela, nous avons calculé la concentration X de la solution pour une masse volumique d et à trois températures, soit T , $T-0.2$ et $T+0.2$. Les valeurs des incertitudes relatives sont reportées suivante : elles sont presque nulles.

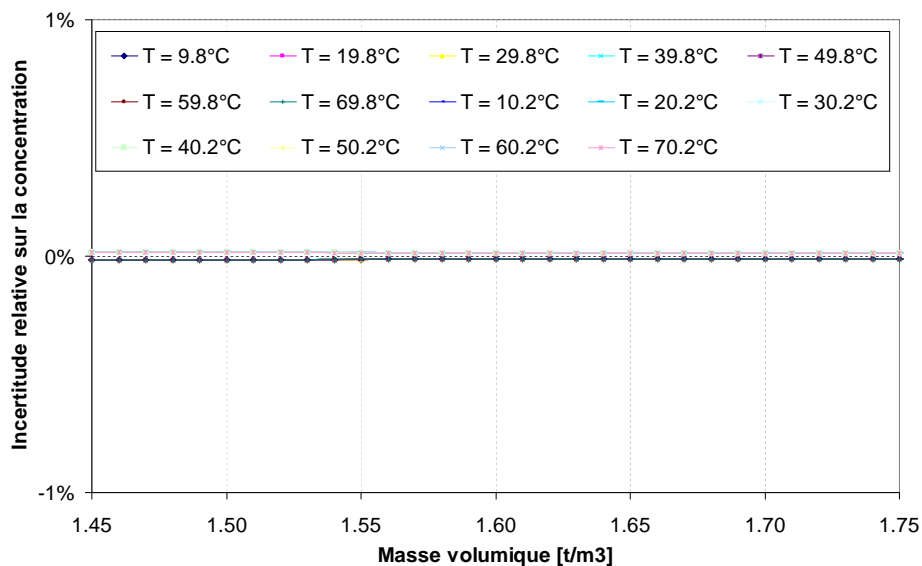


Figure I.2. Incertitudes sur l'évaluation de la concentration de la solution due à l'incertitude de mesure de la température.

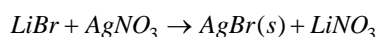
En conclusion, on peut retenir que l'incertitude sur la mesure de la concentration est de l'ordre de 1%.

I.2. Dosage d'une solution par argentométrie

Nous avons effectué un prélèvement de solution dans l'assiette sous le désorbeur (après l'avoir vidée et nettoyée). La concentration de la solution est calculée grâce à la corrélation utilisée à partir de la mesure, en conditions de tests (sous-vide), de la température et la masse volumique par le débitmètre F1. Elle donne **54.5 m%**.

L'objectif du dosage est de comparer l'évaluation des concentrations à partir de la mesure de la masse volumique et de la température avec un test en laboratoire : titration ou mesure par argentométrie tel que présenté par Herold et al. [3]

C'est un dosage direct par colorimétrie, basé sur la précipitation du bromure d'argent (AgBr) lors de l'ajout du nitrate d'argent (AgNO₃) à la solution de LiBr. Le point d'équivalence est repéré par un changement de couleur de la fluorescéine en considérant la démarche suivante :



$$n_{\text{AgNO}_3} = n_{\text{AgBr}}$$

$$n_{\text{LiBr}} = n_{\text{AgBr}}$$

$$n_{\text{LiBr}} = [\text{AgNO}_3] \cdot V_{\text{équivalence}}$$

La concentration de LiBr est estimée à 50 m% ou 60 m% soit une concentration comprise entre 5.7 et 6.9 mol· l⁻¹. Une dilution par 10 est faite.

Préparation de la solution de AgNO₃ : pour 500 ml d'AgNO₃ à 0,6 mol· l⁻¹ soit l'introduction de 50.961 g d'AgNO₃.

Réalisation du dosage : un dosage rapide puis deux dosages précis, afin d'avoir une meilleure précision sur les valeurs.

Les résultats sont présentés dans le Tableau I.1

Tableau I.1. Résultats du dosage par argentométrie.

	Solution	Précision	AgNO ₃	Précision
Volume versé [ml]	10	0.02	15.98	0.05
Concentration [mol· l ⁻¹]	0.9588	0.007031	0.6	0.001322
Quantité de matière [mol]	0.009588	5.11E-05	0.009588	5.11E-05
Masse molaire [g· mol ⁻¹]	86.845	0.001	169.8731	0.0013
Titre [g· l ⁻¹]	83.27	0.61		
Titre réel [g· l ⁻¹]	832.67	6.12		
LiBr réel [m%]	54.7	0.4		

Conclusion : Les deux valeurs sont identiques aux incertitudes de mesure près (54.5 m% et 54.7 m%).

1.3. Évaluation de la masse d'eau

L'évaluation de la masse d'eau, désorbée ou absorbée, se fait en plusieurs étapes qui nous permettent de confronter les résultats donnés par plusieurs méthodes :

► évaluation de la masse de l'eau contenue dans le liquide éventuellement récupéré à la fin du test au fond du réacteur, surtout à la fin des tests de charge (condensation sur les parois du réacteur). Le liquide récupéré est pesé et son volume mesuré. Nous en déduisons la masse volumique et calculons la concentration en LiBr à partir des corrélations retenues¹ [1,4]. Elle est en général inférieure à 10 m%, sauf s'il y a eu un débordement de solution significatif. On peut alors définir la quantité d'eau condensée sur les parois.

Précision balance : 5 g ; volume : récipient avec une graduation tous les 100 ml ;

► calcul de la variation du volume d'eau dans le réservoir d'eau : différence des index de la mesure de niveau L4 (valeur finale mesurée – valeur initiale mesurée) :

$$\Delta V_4 = L_{4fin} - L_{4début} \quad (1.2)$$

► calcul de la différence entre le volume d'eau entrée dans le condenseur et le volume d'eau sortie : c'est la différence entre les débits cumulés ayant traversé les débitmètres volumiques F3 et F4 (entrée et sortie du condenseur). La fréquence d'acquisition des données étant $\Delta t = 5$ s, nous avons intégré les valeurs des débits mesurés par la méthode des trapèzes (formule de Newton-Cotes) pour obtenir ce cumul :

$$\Delta V_{eau} = V_{3o} - V_{3i} = \int_{t_{début}}^{t_{fin}} v_{3o} \cdot dt - \int_{t_{début}}^{t_{fin}} v_{3i} \cdot dt \approx \sum_{t_{début}}^{t_{fin}} (v_{3o} - v_{3i}) \cdot \Delta t \quad \text{F3-F4} \quad (1.3)$$

Nous assimilons la masse volumique de l'eau à $1000 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$.

► calcul de la différence entre la masse de solution entrée dans le générateur et la masse d'eau sortie : c'est la différence entre les débits cumulés de solution ayant traversé les débitmètres massiques F1 et F2 (entrée et sortie du générateur). Comme dans le cas précédent, on a :

$$\Delta M_{sol} = M_{2i} - M_{2o} = \int_{t_{début}}^{t_{fin}} m_{2i} \cdot dt - \int_{t_{début}}^{t_{fin}} m_{2o} \cdot dt \approx \sum_{t_{début}}^{t_{fin}} (m_{2i} - m_{2o}) \cdot \Delta t \quad \text{F1-F2} \quad (1.4)$$

¹ La corrélation de Patek et al. est plus récente (2003) que celle de Lee et al. (1990). Nous avons cependant préféré celle de Lee et al. dans toute la thèse parce que la corrélation de Patek et al. est réalisée à partir d'une grande base de données dont une grande partie est plutôt ancienne (données pour la plupart entre 1886 et 1935). Cependant, comme la corrélation de Lee et al. ne couvre que des résultats expérimentaux compris entre 20 m% et 65 m%, l'estimation de faibles concentrations a été confrontée avec celle donnée par Patek et al. qui couvre des données de 0 à 75 m%.

Nous comparons d'abord la valeur ΔV_{eau} à la variation du volume ΔV_4 dans le réservoir d'eau. Nous obtenons en général la même valeur et nous calculons la masse de cette eau en supposant la masse volumique de l'eau égale à 1.

Nous comparons ensuite cette masse augmentée de la masse d'eau de récupération à la variation de masse de solution ΔM_{sol} (avec prise en compte de solution ayant débordé, le cas échéant).

Dans les tests de décharge, nous n'avons pas de récupération car il n'y a pas de condensation et nous n'avons eu aucun débordement. Par contre pendant ces tests, la différence entre les débits cumulés ayant traversé les débitmètres volumiques F3 et F4 (entrée et sortie du condenseur) soit ΔV_{eau} est souvent différente de ΔV_4 ; or, on a la même valeur pendant les tests de charge. La différence est due aux erreurs sur le calcul du cumul du débit par la méthode des trapèzes. En effet, dans les tests de charge, il y a très peu de vidage de l'assiette et donc moins d'erreurs cumulées. Nous recommandons donc pour les tests à venir, que soient relevé au début et à la fin de chaque test, l'index sur chaque débitmètre afin d'éviter les approximations numériques par le calcul d'intégrale.

Dans tous les cas, nous nous référons à la variation du volume d'eau dans le réservoir d'eau augmentée éventuellement du volume d'eau récupérée.

Un dernier point de contrôle est la vérification de la conservation de la masse de sel entre l'entrée et la sortie du générateur. La quantité de sel ayant transité par les débitmètres F1 et F2 doit être la même :

$$M_{2i} = \int_{t_{\text{début}}}^{t_{\text{fin}}} m_{2i} \cdot x_{2i} \, dt \approx \sum_{t_{\text{début}}}^{t_{\text{fin}}} m_{2i} \cdot x_{2i} \cdot \Delta t \quad \text{F1} \quad (1.5)$$

$$M_{2o} = \int_{t_{\text{début}}}^{t_{\text{fin}}} m_{2o} \cdot x_{2o} \, dt \approx \sum_{t_{\text{début}}}^{t_{\text{fin}}} m_{2o} \cdot x_{2o} \cdot \Delta t \quad \text{F2} \quad (1.6)$$

Un des intérêts de ce contrôle est la vérification des valeurs de concentration calculée à partir des mesures des débitmètres massiques.

Illustration de la démarche à travers l'application au test n°6 (décrit au Chapitre 3)

À la fin du test n°6, nous avons recueilli 575 g de liquide au fond du réacteur. Cela fait 525 ml soit une masse volumique de $1.1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$. À la température de 20°C , cela

correspond à une concentration en LiBr de l'ordre de 11 m%. La masse de solution qui a débordé peut alors être estimée à 115 g et l'eau condensée sur les parois de la calandre à 460 g. Deux heures après le test et juste avant le test suivant (13h34), nous avons mis en marche la pompe sous le condenseur pour vider de nouveau l'assiette : on a ainsi eu 0.1 kg. On a donc une récupération totale d'eau de 0.6 kg.

Le volume d'eau dans le réservoir d'eau est représenté à la Figure I.3. Initialement, il est de 30.3 litres. À la fin du test, le niveau indique 31.9 litres. On a donc $\Delta V_4 = 1.6 \text{ l}$.

L'augmentation n'est pas continue car l'eau désorbée s'accumule d'abord dans l'assiette sous le condenseur qui peut être vidée grâce à la pompe W_3 . La pompe est démarrée manuellement lorsque le niveau dans l'assiette indiqué par la mesure de niveau de niveau L3 est jugé important (en général une lecture de 7.5V soit 0.5 litre environ). On peut remarquer qu'au moment de chaque transfert, le niveau indiqué par la mesure de niveau monte brusquement avant de descendre et se stabiliser.

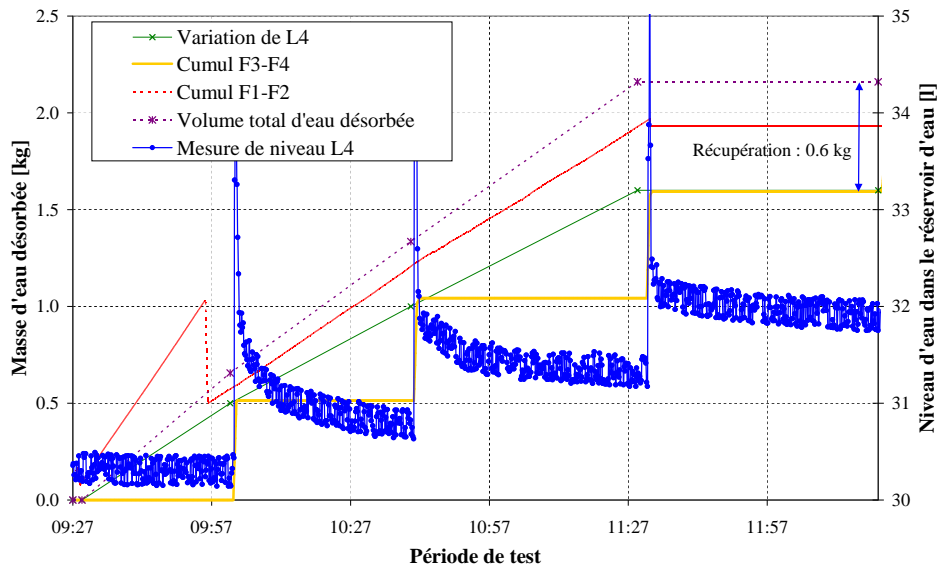


Figure I.3. Volume d'eau dans le réservoir d'eau.

Aucun débit ne passe dans le débitmètre volumique F4 pendant un test de charge. Sur le débitmètre volumique F3, le cumul donne $\Delta V_{\text{eau}} = 1.6 \text{ l}$. Comme nous l'avons déjà souligné, la valeur donnée par ce calcul pendant les tests de charge correspond généralement à la variation observée sur la mesure de niveau L4.

Le cumul du débit ayant traversé le débitmètre massique F1 est (méthode des trapèzes): $M_{21} = 74.48 \text{ kg}$. Le cumul du débit ayant traversé le débitmètre massique F2 est (méthode des trapèzes): $M_{20} = 72.55 \text{ kg}$. On a donc : $\Delta M_{\text{sol}} = 1.9 \text{ kg}$.

En prenant en compte la récupération, on obtient 2.2 kg côté réservoir d'eau et 1.8 kg côté solution. On a alors un écart de 20%.

Nous vérifions s'il y a pu avoir un débordement. Il faut noter que dans la première demi-heure de test, nous avons favorisé l'accumulation dans l'assiette sous le désorbeur pour éviter de pomper la vapeur avec la solution, ce qui arrive pendant certains tests.

Pour ce faire, nous reprenons le cumul, pas à pas, de la différence des débits ayant transité par les débitmètres massiques F1 et F2 (Figure I.3). À tout instant, ce cumul correspond à la quantité totale d'eau désorbée depuis le début du test jusqu'à cet instant, augmenté de la masse de solution éventuellement accumulée dans l'assiette en dessous du désorbeur. Le volume de cette assiette est de 1.6 litre et la masse volumique minimale de la solution pendant tout le test est de $1.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Cela signifie qu'il faut au moins 2.5 kg de solution pour que l'assiette déborde. L'assiette est vide au début de chaque test (on s'assure qu'elle est vide à la fin de tout test par pompage). On remarque qu'au bout de la première demi-heure de test (10h55, Figure I.3), il y a une accumulation importante de solution dans l'assiette sous le réservoir que nous avons vidé ce qui fait chuter brusquement la différence cumulée. La trace de ce vidage se retrouve sur la Figure I.3 : la différence du cumul passe alors de 1 à 0.5 kg environ (Figure I.3, à 9h56 environ) lorsque l'assiette est vidée. On remarque que c'est bien la quantité d'eau qui a été transférée au réservoir d'eau. La différence du cumul, diminuée de la quantité d'eau transférée au réservoir d'eau n'ayant jamais dépassé 0.5 kg, on en déduit qu'il n'y a pas eu de débordement de solution. La contamination du condensat récupérée au fond du réservoir serait venue de traces de LiBr restées au fond du réacteur.

Finalement, la différence (0.3 kg) entre les valeurs données par les deux méthodes reste inférieure à 15%.

Conclusion : Côté solution : 1.9 kg ; côté eau : **2.2 kg (valeur retenue)**.

Pour le bilan de sel :

$$M_{2i} = \int_{t_{\text{début}}}^{t_{\text{fin}}} m_{2i} \cdot x_{2i} \, dt \approx \sum_{t_{\text{début}}}^{t_{\text{fin}}} m_{2i} \cdot x_{2i} \cdot \Delta t = 40.9 \text{ kg} \quad \text{F1} \quad (2)$$

$$M_{2o} = \int_{t_{\text{début}}}^{t_{\text{fin}}} m_{2o} \cdot x_{2o} \, dt \approx \sum_{t_{\text{début}}}^{t_{\text{fin}}} m_{2o} \cdot x_{2o} \cdot \Delta t = 40.6 \text{ kg} \quad \text{F2} \quad (3)$$

La différence entre les deux valeurs est 0.3 kg soit moins de 1% de masse totale de sel circulée.

I.4. Les mesures de température T_{2i} , T_{2o} , T_{3i} et T_{3o}

Comme indiqué au début du Chapitre 3 (§II.3), les sondes de température installées pour mesurer la température de la solution et de l'eau dans les circuits internes du

procédé se sont révélées inefficaces. Quatre sondes de températures précises ont alors été ajoutées : PT201, PT202, PT377, PT378.

Ces sondes sont posées sous l'isolant, solidement attachées sur les tubes avec des colliers rilsans et ne sont donc pas en contact avec le liquide (eau ou solution). Cependant, la faible épaisseur (0.9 mm) des tubes et leur faible résistance thermique (acier) permet d'espérer des mesures assez précises. En particulier, quelques minutes après le début de chaque test, la différence entre la mesure de la sonde PT201 et la valeur lue sur le débitmètre F1 est quasiment nulle. Entre le débitmètre F2 et la sonde PT202, elle est généralement inférieure à 1°C pour des valeurs de températures supérieures à 50°C. Les lectures de température sur les débitmètres F1 et F2 sont faites au moins toutes les minutes au début de chaque test. Elles sont plus espacées après 10 à 15 minutes de test.

Comme les sondes sont installées sur la paroi externe des tubes et pas forcément au point de mesure souhaité, des corrections s'avèrent nécessaires. Dans la détermination de la température de la solution à l'entrée et à la sortie du désorbeur, ce sont les sondes PT201 et PT202 qui interviennent.

Pour l'exemple, les valeurs relevées lors du test n°6 sont reportées à la Figure I.5. La température TF1 est celle relevée manuellement sur le débitmètre massique F1. Comme les valeurs relevées sont proches de celles transmises par la sonde PT201 (enregistrée toutes les 5 s), nous avons relevé les valeurs sur le débitmètre F1 par pas de temps pouvant atteindre une demi-heure, sauf les dix premières minutes des tests où le relevé est fait toutes les minutes. En effet, au début d'un test, la paroi des tubes a généralement une température proche de la température ambiante de la cellule de test (20°C). Les premières valeurs qu'elles transmettent sont donc influencées par le refroidissement (problème d'inertie). Pour obtenir T_{2i} , on applique une correction à la valeur PT201 permettant de passer sur les points relevés sur F1. Dans le cas présent, elle est de -0.3°C (Figure I.5). Cependant, pour les dix ou quinze premières minutes, nous utilisons le relevé rapproché de valeurs effectué sur le débitmètre F1.

La démarche pour passer de PT202 à T_{2o} est similaire à la précédente. Dans la plupart des tests, il n'y a pas eu besoin de corriger PT201 car ses valeurs sont identiques à celles relevées sur le débitmètre F2. De même, le test n°6 ici présenté est celui qui a requis une correction aussi importante (2.2°C) pour passer de PT202 à T_{2o} , la plupart du temps, elle est de 1°C environ. D'ailleurs pour la plupart des tests, les relevés des valeurs sur le débitmètre massique sont effectués au moins une fois toutes les cinq minutes.

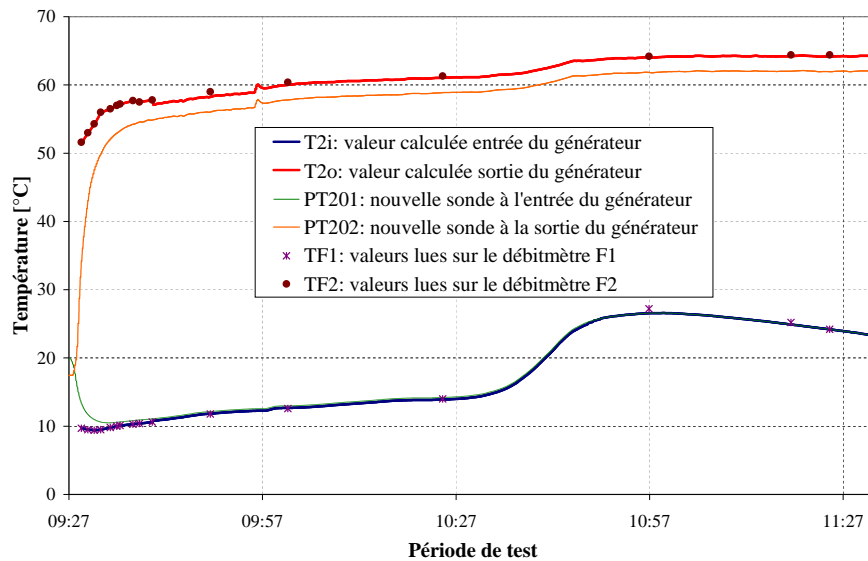


Figure I.5. Comparaison des températures relevées sur les PT201, PT202 et les valeurs relevées sur les débitmètres massiques F1 et F2.

I.5. Tests en fonctionnement co-courant

Le mode de fonctionnement choisi pour le générateur au début des tests est le contre-courant. Les performances en termes de transfert de chaleur se sont révélées faibles s'étant révélées faibles en absorption, nous avons réalisé quelques tests en fonctionnement co-courant (Figure I.6). Dans l'absorbeur, la différence entre un fonctionnement en contre-courant et en co-courant réside en la position du point d'inversion du sens du transfert de chaleur dans l'échangeur, ce qui peut jouer sur l'échange global.

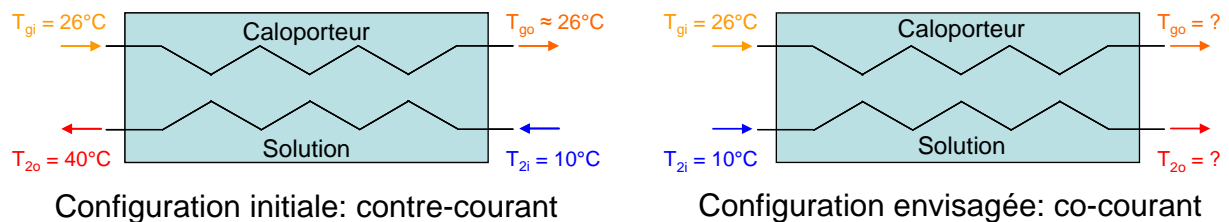


Figure I.6. Fonctionnement de l'absorbeur en contre-courant et en co-courant.

Nous avons ainsi repris les tests n°9 et n°11 : ce sont respectivement les tests n° 20 et 21. (Les figures sont à la section I.7 où sont présentés l'ensemble des principaux résultats expérimentaux).

Test n°21

Les paramètres du test n°11 (contre-courant) et n°21 (co-courant) sont identiques et chaque test a duré 3h. Les concentrations globales initiales de la solution dans le réservoir de solution sont les mêmes. On peut cependant relever que la température

initiale de la solution sortant du réservoir de solution est de 15°C dans le test en contre-courant et 10°C en co-courant. Les résultats ne montrent pas une amélioration du transfert de chaleur. Au contraire, c'est le caloporteur qui cède la chaleur à la solution. La masse d'eau absorbée (0.7 kg environ) est la moitié de celle absorbée dans le test n°11.

Test n°20 et autres

Le test n°20 (co-courant) est la reprise du test n°9 (contre-courant) ; ils ont chacun duré 2h. Cependant, la concentration globale initiale de la solution dans le réservoir pour le test n°20 est supérieure à celle du test n°9 (58 m% et 54.7 m%). Les résultats sont similaires au précédent c'est-à-dire qu'on n'observe aucune amélioration. La masse d'eau absorbée est cependant presque équivalente dans les deux cas.

D'autres tests comme les tests n°22 et 26 (ce dernier a été fait avec l'additif 2EH) avec l'absorbeur en fonctionnement co-courant n'ont conduit à aucune amélioration.

I.6. Autres observations

I.6.1. Corrosion

Une semaine après le début des tests préliminaires, la solution sortant du générateur est bleu-verdâtre. On observe ainsi une couche trouble turquoise dans la partie supérieure de la solution du réservoir de solution pendant et peu après les tests préliminaires (retour de la solution dans le réservoir de solution par le haut). Il y a ensuite de légères précipitations bleuâtres vers le fond du réservoir de solution.

La couleur bleue est généralement associée à l'ion cuivreux (Cu^{2+}). Il s'agit certainement de la corrosion des tubes de l'échangeur qui sont en laiton (alliage de cuivre et de zinc). Le laiton utilisé pour les échangeurs étant réputé très résistant à la corrosion [5-7], le phénomène observé en si peu de temps peut être expliqué par la présence de l'oxygène dissous dans la solution, oxygène dont la présence favorise l'agressivité du LiBr sur le cuivre [3]. L'ouverture répétée du réacteur, notamment pour la récupération des condensats a pu favoriser l'introduction régulière de l'oxygène de l'air. L'apparition d'une pile électrochimique n'est pas à exclure non plus, en particulier au contact des distributeurs en acier inoxydable et des tubes en laiton. L'autre facteur est l'absence délibérée d'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, qui sont utilisés dans les machines commerciales.

Sachant que la corrosion est le facteur limitant de la durée de vie d'une machine à absorption fonctionnant avec le LiBr (environ 20 ans) [3], l'utilisation d'inhibiteur de corrosion est indispensable pour le procédé de stockage à long terme, procédé dont on est en droit d'espérer une plus longue durée de vie.

I.6.2. Cristallisation

Les premiers tests de la série de charge présentée ont été réalisés le 2 septembre (n°5, 7 & 18). L'objectif était d'atteindre une concentration finale de la solution de 58 m%, ce qui met le procédé à l'abri de la cristallisation dans un réservoir de solution à 10°C. Malheureusement, il y avait une importante quantité d'eau condensée dans le réacteur (plus de 2.6 litres) que nous avons récupérée trois jours plus tard (les tests ont été réalisés un vendredi) et à laquelle nous ne nous attendions pas. La concentration dans le réservoir de solution s'est donc élevée à 59.5 m%.

Théoriquement, cela correspond à un ratio de cristallisation de 5% soit 4 kg de cristal environ dans un réservoir de solution contenant 77 kg de matière (solution + cristal). En réalité, nous avons observé du cristal le long de la paroi du réservoir sur plus de 75% de la hauteur (entre le fond du réservoir et la surface de la solution à 65 cm environ du fond). Il est translucide de couleur blanche pour l'essentiel. Il s'agit de l'apparence ordinaire du cristal de LiBr. La partie inférieure (quelques centimètres d'épaisseur) est bleue turquoise. Nous avons alors réchauffé la solution en circulant tout autour du réservoir de l'eau à 30°C. On a alors observé une dissolution d'une partie du cristal, ce qui a permis de reprendre les tests. Bien que des tests d'absorption aient suivi, ramenant la concentration largement sous la solubilité (jusqu'à 54 m% puis 52.5 m% à la fin pour une solubilité supérieure à 58 m%), il est toujours resté du cristal dans le réservoir (entre 7.5 cm et 4.5 cm). Cependant, le cristal blanc a complètement disparu. Plus d'un mois après la fin des tests, il reste un bloc de cristal d'environ 5 cm d'épaisseur dans le réservoir, à la température ambiante (solubilité > 60 m%) pour une concentration de solution à 53 m%.

Plusieurs raisons peuvent expliquer la présence du cristal dans une solution diluée :

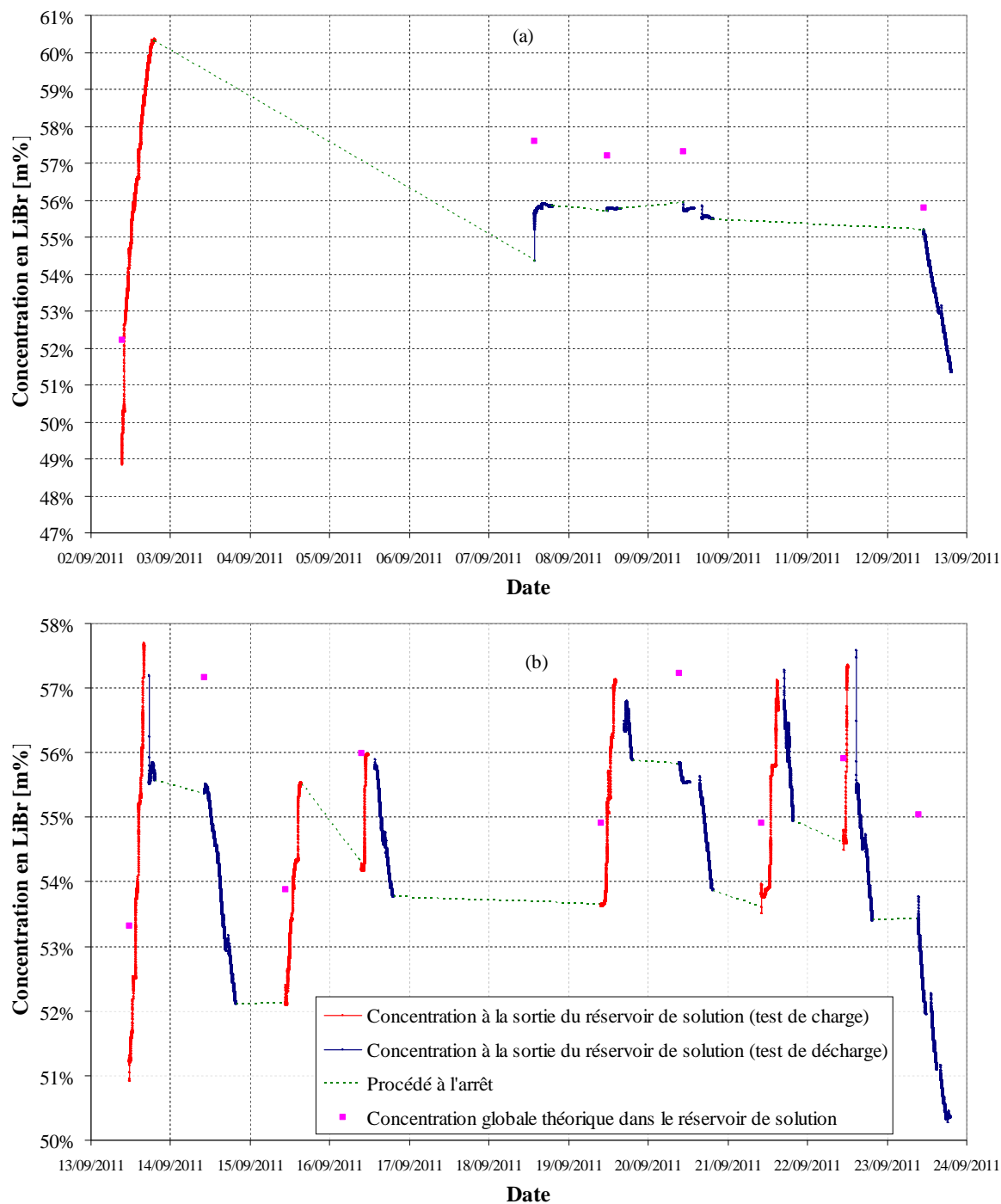
➡ Les produits de la corrosion du cuivre par une solution aqueuse de LiBr sont principalement des mélanges de protobromure de cuivre (CuBr) ainsi que des oxydes et hydroxydes de cuivre ($\text{CuO-Cu}[\text{OH}]_2$, $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}[\text{OH}]_2$) [8]. Le CuBr est gris verdâtre, cristallin, totalement insoluble dans l'eau [9] et indécomposable par la chaleur à l'abri de l'air [10]. Une solution concentrée est verdâtre tandis qu'une solution diluée est bleue [11]. Cette description du CuBr correspond à notre observation. Le cristal pourrait donc en réalité être du CuBr ou un mélange du CuBr et d'un hydrate du LiBr.

➡ Comme le CuBr, l'oxyde de cuivre de même que l'hydroxyde de cuivre sont insolubles dans l'eau (gélatineux) [7, 12]. Ils peuvent donc constituer des sites de nucléations favorables à la cristallisation.

➡ Enfin la présence de tous ces produits de la corrosion peut avoir déplacé les équilibres de solubilité du LiBr.

I.6.3. Circulation, dispersion et stratification dans le réservoir de solution

La Figure I.7 présente l'évolution de la concentration de la solution à la sortie de son réservoir du 2 au 23 septembre.



Deux premières remarques se dégagent sur la concentration de la solution sortant du réservoir :

➡ après un test de charge suivi d'un repos, le test suivant commence avec une concentration nettement inférieure à la concentration à la fin du test précédent. La différence peut atteindre près de 2 m% après une nuit voire juste après quelques minutes (13 et 22 septembre par exemple) ;

➡ par contre, pour un test suivant un repos après un test de décharge, la concentration au début du test est pratiquement la même que celle qu'il y a à la fin de la décharge, même après plusieurs heures voire un week-end entier (par exemple du soir du 09 au matin du 12 septembre (Figure I.7a) ou du soir du 16 au matin du 19 septembre (Figure I.7b)).

Ces résultats suggèrent que l'homogénéisation massique dans le réservoir de solution est plus rapide pendant la décharge que pendant la charge.

Lors d'un test, la solution dans le réservoir de solution est soumise à l'entraînement mécanique (pompes de circulation) et à la migration sous l'effet de gradient de concentration et température (convection thermo-haline). Bien que le mode d'écoulement de la solution dans le réservoir de solution soit complexe, en négligeant les couches limites au niveau de la paroi, on peut justifier ce comportement :

➡ Pendant une décharge, la concentration de la solution entrant dans le réservoir est plus faible que celle de la solution qui en sort. Pour ce qui est de la température de la solution, c'est l'inverse. Ainsi, la masse volumique de la solution entrant dans le réservoir de solution est plus faible que celle de la solution qui en sort. Lorsque la solution est renvoyée au fond du réservoir donc, elle est moins dense que le milieu environnant et a tendance à monter rapidement vers la surface à cause de sa faible densité. On a donc une convection et une diffusion de la matière qui rapprochent le réservoir d'un réacteur avec une dispersion axiale voire d'un réacteur parfaitement agité. L'évolution de la concentration de la solution dans le réservoir au cours du temps de test est linéaire tant que les conditions de fonctionnement ne varient pas beaucoup. La concentration de la solution dans le réservoir s'équilibre à l'arrêt du test (équilibre avec éventuel gradient de concentration), il n'y a pratiquement pas de transfert de matière. La concentration de la solution entre l'arrêt d'un test et le début d'un autre test ne change donc pas.

➡ Durant un test de charge, la température et la concentration de la solution qui sort du désorbeur sont plus élevées qu'à son entrée. Ces deux propriétés ayant des effets antagonistes sur la variation de la masse volumique de la solution, cette dernière varie très peu entre l'entrée et la sortie du désorbeur dans les tests que nous avons effectués. La solution est refroidie lorsqu'elle entre dans le réservoir de solution. Elle est alors

dense (sa concentration est élevée) et reste en partie inférieure. La dispersion se trouve ainsi faible et la vitesse globale de l'écoulement est primordiale : la solution progresse par tranches parallèles et l'écoulement est plutôt du type piston. À la fin du test, la dispersion se poursuit jusqu'à un équilibrage de la concentration dans le réservoir de solution.

La concentration de la solution au début de chaque test est cependant inférieure à tout moment à la concentration globale de la solution dans le réservoir de solution. Plusieurs explications possibles ont été formulées pour tenter d'expliquer cet état de fait :

➡ La fiabilité de l'évaluation de la concentration de la solution à partir des débitmètres massiques F1 et F2. Un prélèvement de la solution a alors été effectué pour un dosage par argentométrie (Annexe I). Ce résultat est conforme à la valeur obtenue à partir des mesures du débitmètre F1, ce qui affaiblit cette hypothèse ;

➡ Une partie du sel est emprisonnée dans la phase solide (cristal) dans le réservoir de solution. Même si nous ne connaissons pas la nature exacte de ce cristal, cette hypothèse est juste, que ce cristal contienne ou non du LiBr car au moins une partie du bromure y est emprisonnée ;

➡ Il existe un gradient de concentration entre le fond du réservoir de solution et la surface du liquide. Cette hypothèse est plausible parce qu'avant le début des tests, il y avait de petits cristaux (poudre), bien que leur quantité soit insignifiante, précipités au fond du réservoir. La tendance linéaire de la relation entre la concentration de la solution sortant du réservoir de solution et la concentration globale dans le réservoir (Figure I.8) est cohérente avec cette hypothèse et la précédente.

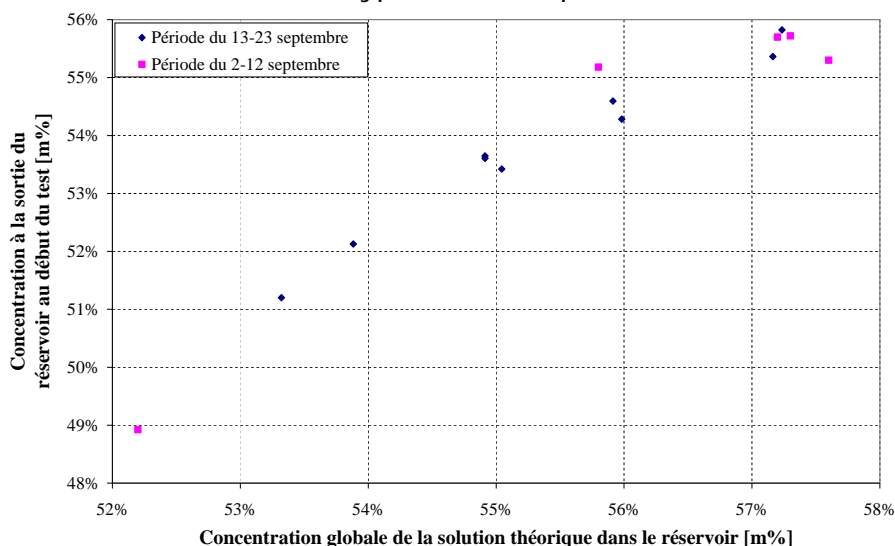


Figure I.8. Concentration de la solution sortant du réservoir en fonction de la concentration globale de la solution dans le réservoir (valeurs en début de test).

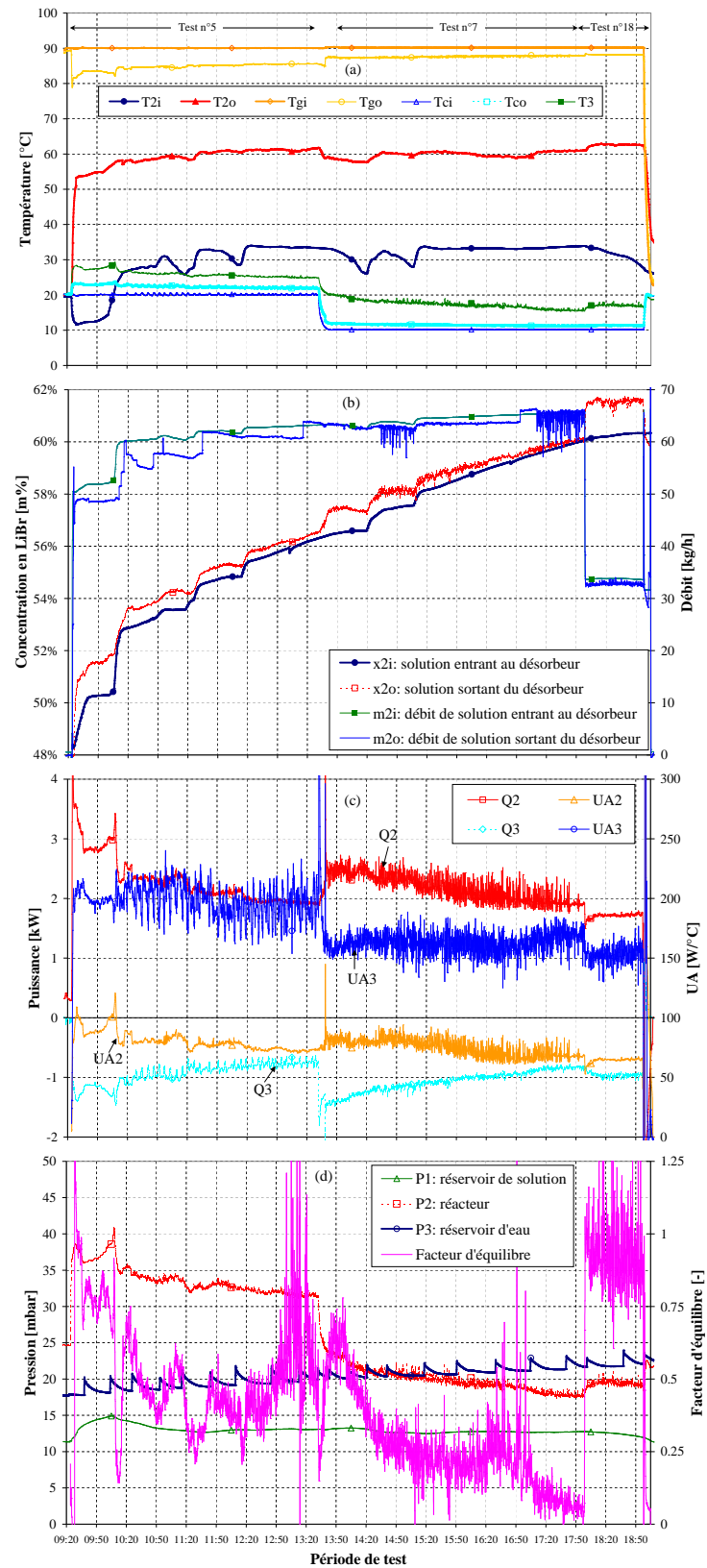
I.7. Présentation sommaire de quelques résultats expérimentaux de tests charge.

Nous présentons dans cette section les principaux résultats expérimentaux de quelques tests que nous avons réalisés : d'abord des tests de charge puis des tests de décharge.

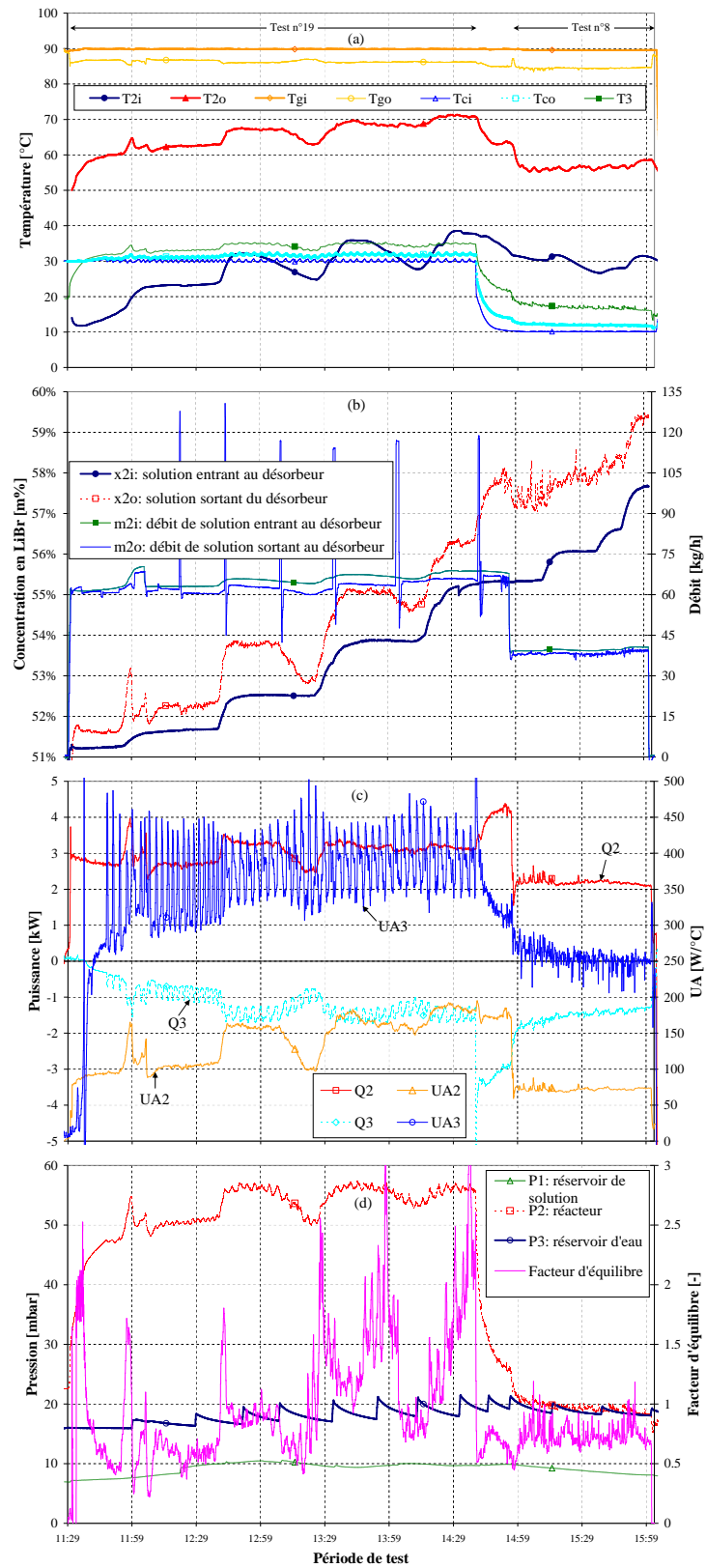
Références

- [1] Lee RJ, DiGuilio RM, Jeter SM, Teja AS. Properties of lithium bromide-water solutions at high temperatures and concentrations. II. Density and viscosity. ASHRAE Transactions. 1990;96:709-14.
- [2] Taylor J. Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques, avec exercices et problèmes résolus. 2nd édition. Editions Dunod, 2000 (pages 59 et 60).
- [3] Herold KE, Radermacher R, Klein SA. Absorption Chillers and Heat Pumps. Boca Raton: CRC Press Inc, 1996. (page 269)
- [4] Patek J, Klomfar J. A computationally effective formulation of the thermodynamic properties of LiBr–H₂O solutions from 273 to 500 K over full composition range. International Journal of Refrigeration. 2006;29(4):566-78.
- [5] Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages. Les laitons.
http://www.cuivre.org/contenu/docs/doc/pdf/metallurgie/03_laitons.pdf.
- [6] Dieter Behrens GK, Reiner Eckermann. Dechema corrosion handbook: corrosive agents and their interaction with materials. Chlorine dioxide, seawater. Frankfurt: VCH; 1992.
- [7] Arnaud D, Barbery J, Biais R, Fargette B, Naudot P. Propriétés du cuivre et de ses alliages. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, 1985.
- [8] Muñoz-Portero MJ, García-Antón J, Guiñón JL, Pérez-Herranz V. Corrosion of Copper in Aqueous Lithium Bromide Concentrated Solutions by Immersion Testing. Corrosion. 2006;62(11).
- [9] Berthemot. Mémoire pour servir à l'histoire des bromures. Gay-Lussac, Arago (editors). Annales de chimie et de physique. 1830;44.
- [10] Berthemot. Mémoire pour servir à l'histoire des bromures métalliques. Journal de chimie médicale, de pharmacie et de toxicologie. 1830;Tome VI.
- [11] Jones HC, Strong WW. A study of the absorption spectra of solutions of certain salts of potassium, cobalt, nickel, copper, chromium, erbium, praseodymium, neodymium, and uranium as affected by chemical agents and by temperature. Washington, D.C.: Carnegie Institution of Washington, 1910.
- [12] Todini and Co. Distribution de produits chimiques Sels et oxydes de métaux non ferreux. 2011

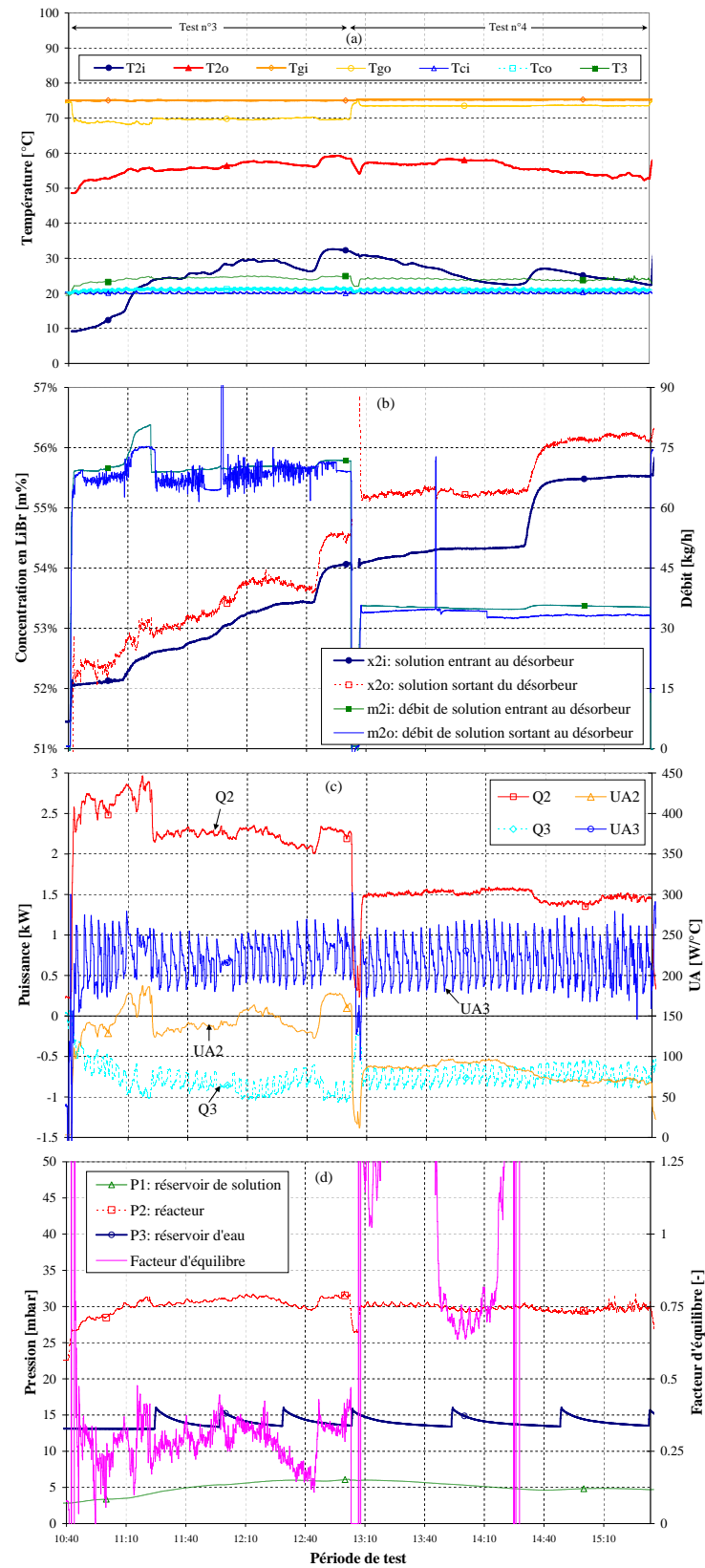
Tests de charge n°5, 7 et 18 (02/09/2011)



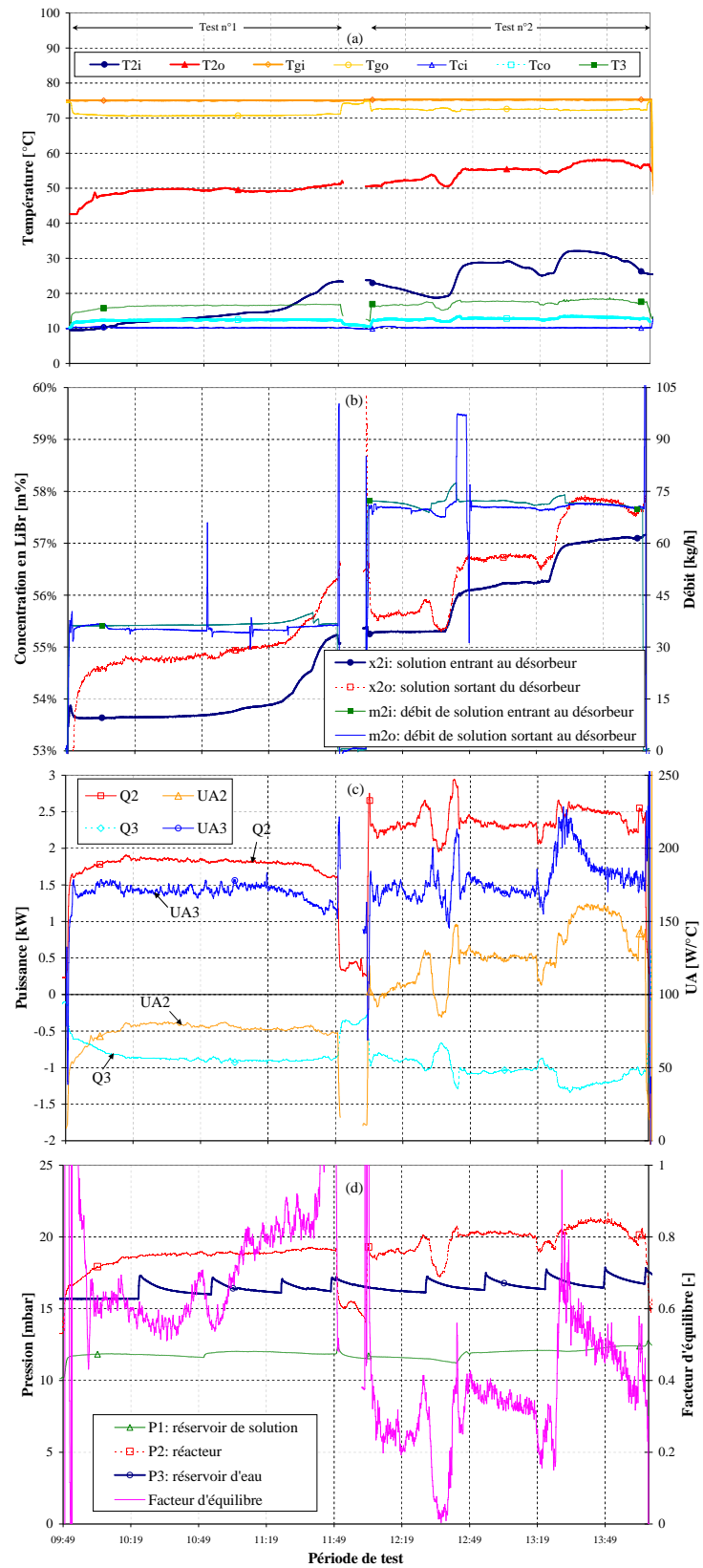
Tests de charge n°19 et 8 (08/09/2011)



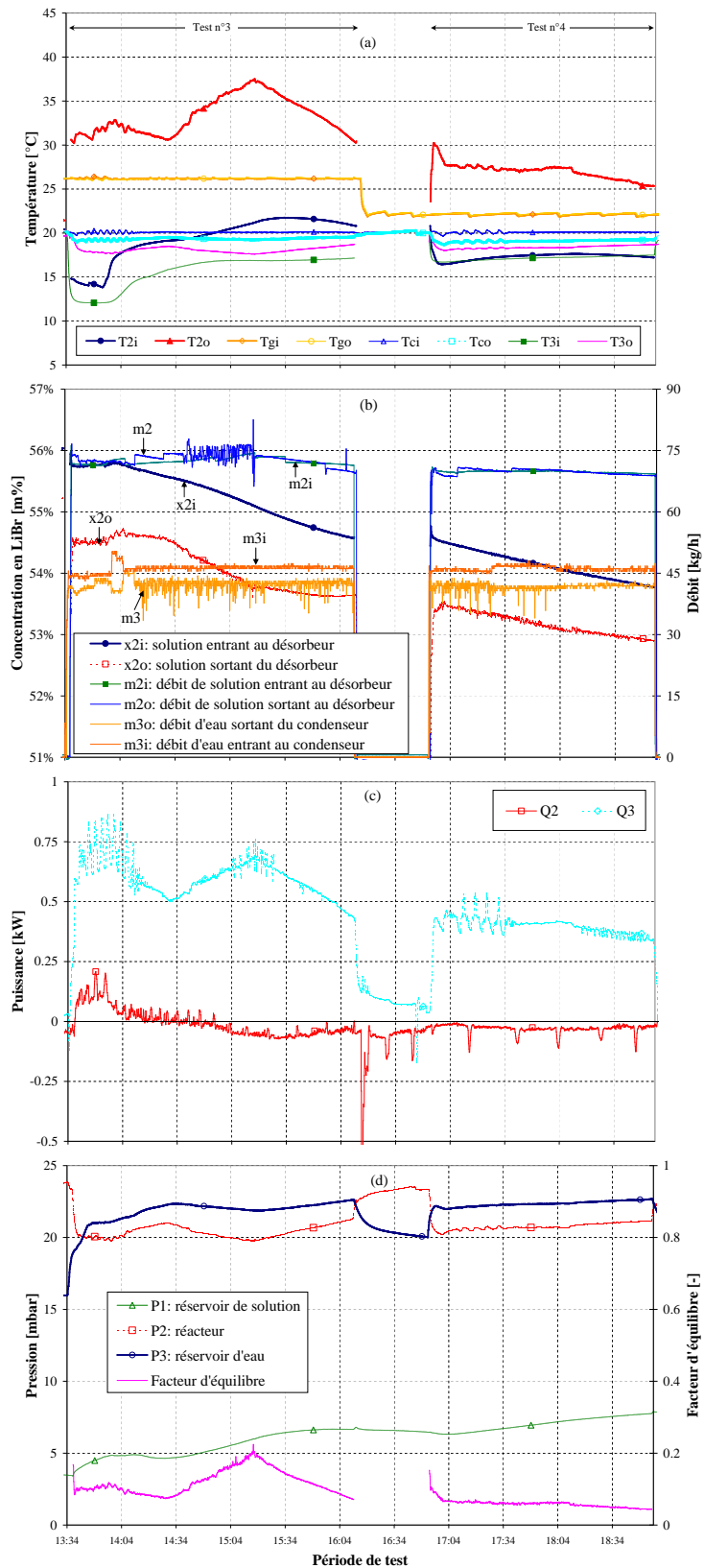
Tests de charge n°3 et 4 (15/09/2011)



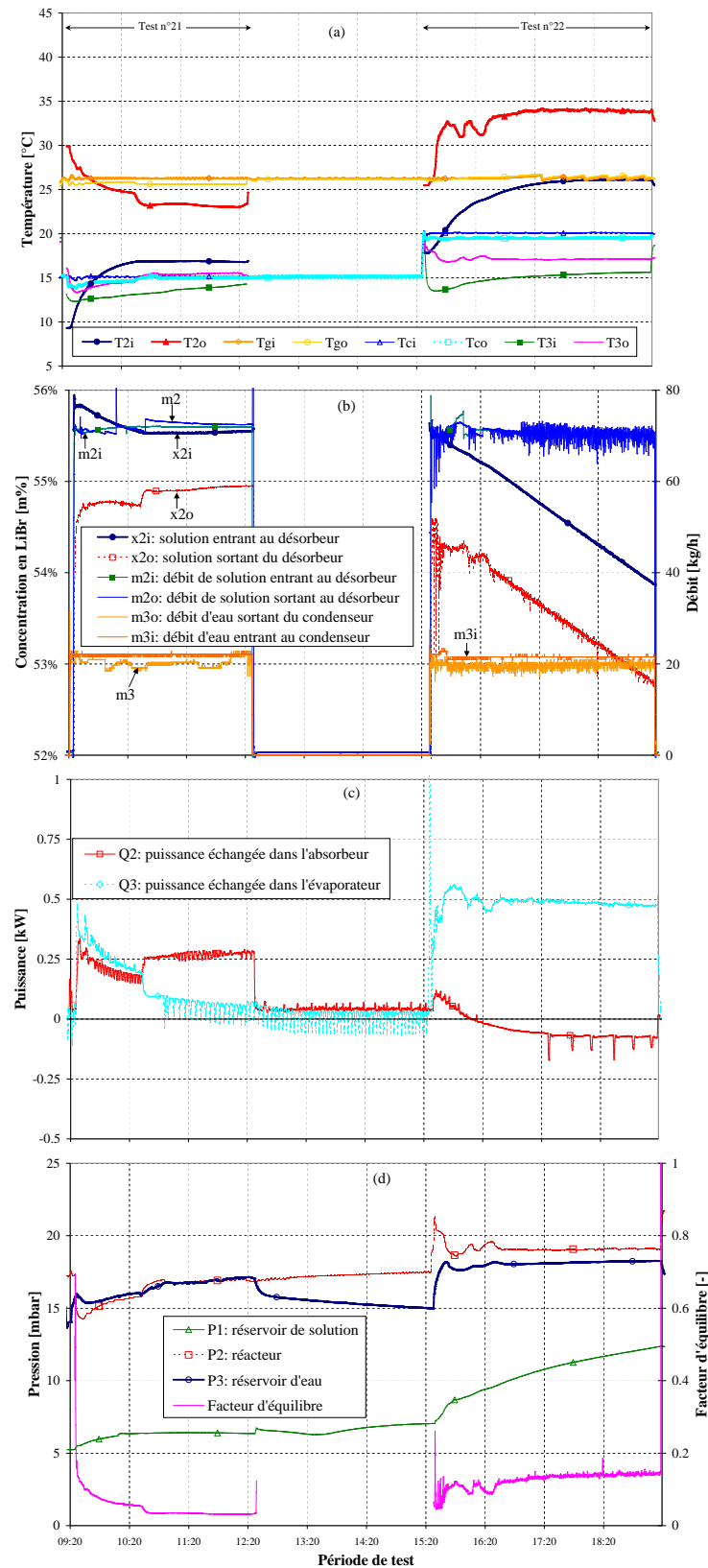
Tests de charge n°1 et 2 (19/09/2011)



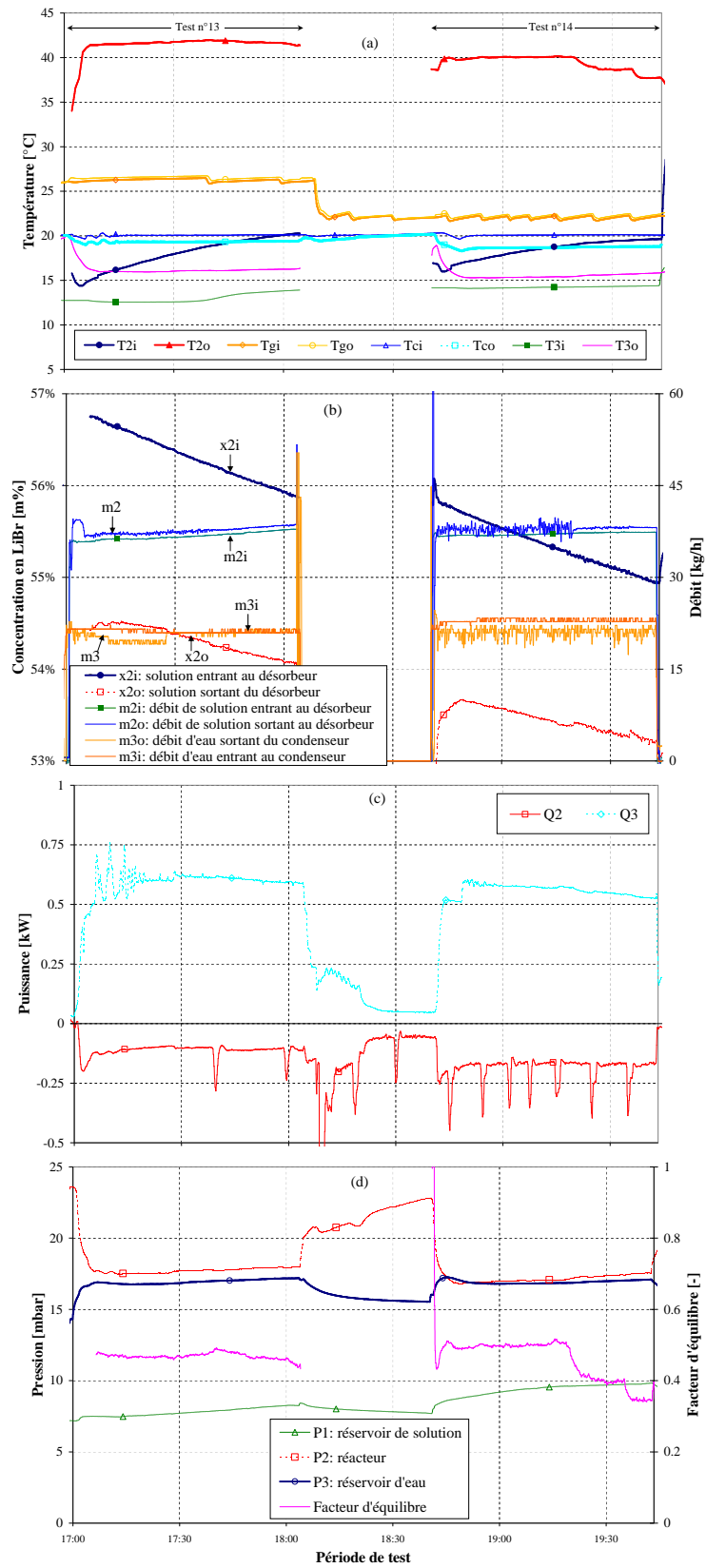
Tests de décharge n°3 et 4 (16/09/2011)



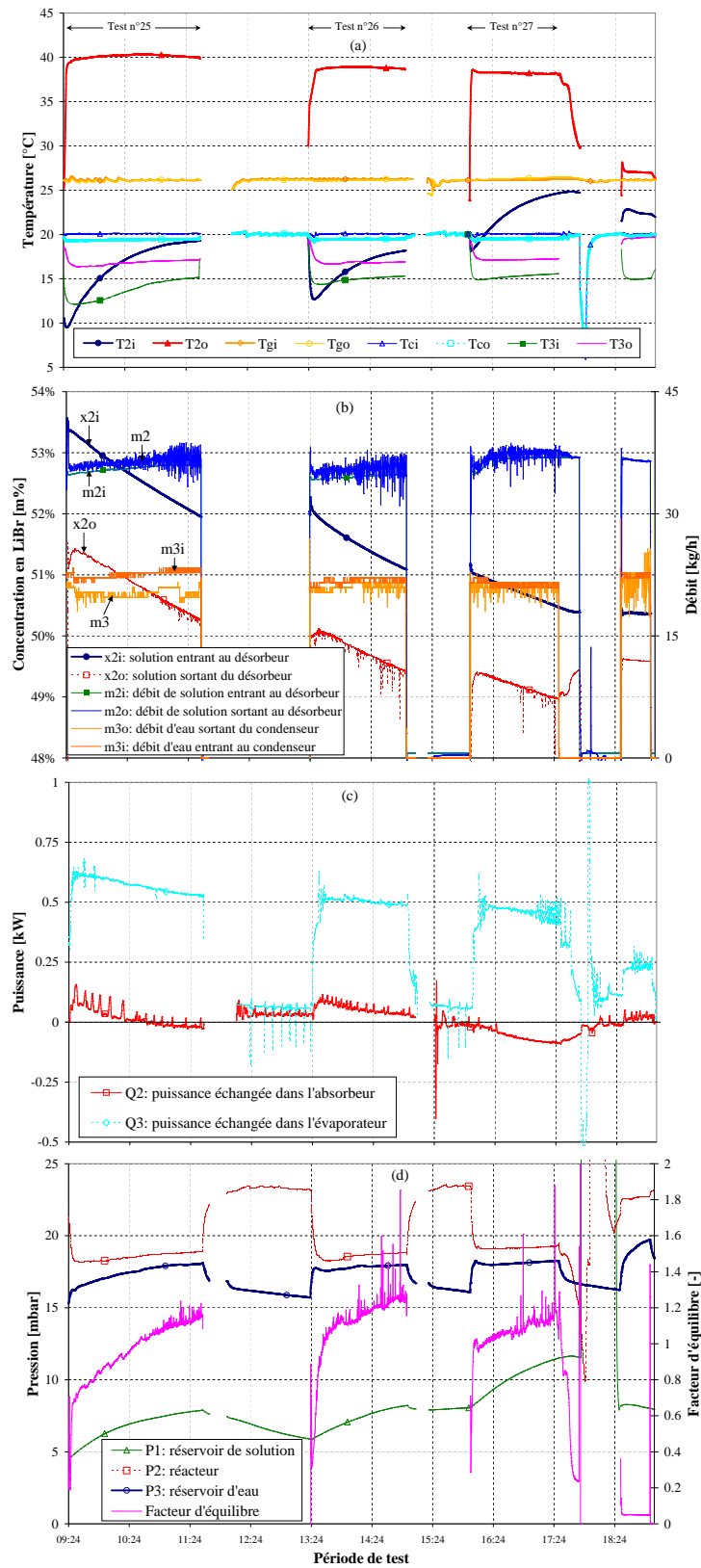
Tests de décharge n°21 et 22 (20/09/2011)



Tests de décharge n°13 et 14 (21/09/2011)



Tests de décharge n°25, 26 et 27 (23/09/2011)



Annexe J. Calcul des paramètres utilisés dans la validation expérimentale

J.1. Valeurs des paramètres utilisés dans les simulations du prototype.

Générateur/Réacteur			
Coefficient d'échange thermique global	UA_2	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	var*
Capacité thermique	MC_{p2sh}	$J \cdot ^\circ C^{-1}$	19 000
Coefficient d'échange à l'intérieur de la paroi	UA_{2shint}	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	227
Coefficient d'échange à l'extérieur de la paroi	UA_{2shext}	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	8.6
Facteur d'équilibre	α	-	var*
Condenseur/Réacteur			
Coefficient d'échange thermique global	UA_3	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	var*
Capacité thermique	MC_{p3sh}	$J \cdot ^\circ C^{-1}$	19 000
Coefficient d'échange à l'intérieur de la paroi	UA_{3shint}	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	227
Coefficient d'échange à l'extérieur de la paroi	UA_{3shext}	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	8.6
Réservoir de solution			
Coefficient d'échange thermique global	UA_1	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	50
Température du bain thermostaté	T_{tank}	$^\circ C$	9-10
Temps de séjour	τ	h^{-1}	var
Réservoir d'eau			
Coefficient d'échange thermique global	UA_4	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	-
Température du bain thermostaté	T_{tank}	$^\circ C$	9-10
Tubes (connexion des organes)			
du réservoir de solution vers le générateur	$UA_{1 \rightarrow 2}$	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	1.5
du générateur vers le réservoir de solution	$UA_{2 \rightarrow 1}$	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	1.5
entre le générateur et le condenseur	$UA_{2 \rightarrow 3}, UA_{3 \rightarrow 2}$	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	0
entre le condenseur et le réservoir de solution	$UA_{3 \rightarrow 4}, UA_{4 \rightarrow 3}$	$W \cdot ^\circ C^{-1}$	1.5
Autres paramètres			
Pas de temps de simulation	dt	s	5
Rendement isentropique des pompes	η_{isW1}, η_{isW2}	-	0.8
Température de référence (ambiance de la cellule de test)	T_{ref}	$^\circ C$	20

* var = valeur dépendant du test.

Les données sur les dimensions de la calandre peuvent être retrouvées aux Annexes E et F.

m_g	360 l · h ⁻¹	Débit massique d'eau dans la calandre
D_i	82.5 mm	Diamètre interne de la calandre de l'échangeur
D_e	88.9 mm	Diamètre externe de la calandre de l'échangeur
L	518 mm	Nombre de tubes dans la calandre

Propriété	Unité	Acier TUE 220 A [1-2]	Inox 304 [3]	Laiton CuZn22Al2 [4]
Conductivité thermique	W · m ⁻¹ · °C ⁻¹	53	16.2	100
Capacité thermique spécifique	J · kg ⁻¹	465	500	376
Masse volumique	t · m ⁻³	7.86	8.03	8.33

Calandre de l'échangeur: tube TUE 220A

Réacteur : acier 304

Tubes de l'échangeur : laiton CuZn22Al2

J.2. Réacteur/Échangeurs

J.2.1. Calcul de la capacité thermique (MCp)₂, (MCp)₃

Nous évaluons cette capacité thermique par deux méthodes :

➡ à partir de la somme des capacités thermiques des éléments qui y interviennent : $\sum M_i C_{p_i}$

➡ à partir de la somme des résultats du test en dynamique

Le poids total du réacteur contenant les échangeurs est de 375 kg environ (bordereau de livraison).

Capacité thermique d'échangeur

Masse de la calandre:

$$M_{cal} = \pi \cdot (D_e^2 - D_i^2) \cdot L \cdot \rho_{acier} = \pi \cdot (0.0889^2 - 0.0825^2) \cdot 0.518 \cdot 7.86 = 3.5 \text{ kg}$$

$$\text{Masse des tubes: } M_t = \pi \cdot (d_e^2 - d_i^2) \cdot l \cdot \rho_{laiton} = \pi \cdot (0.014^2 - 0.012^2) \cdot 0.620 \cdot 8.33 = 3 \text{ kg}$$

Capacité thermique de l'échangeur : $(MCp)_{2a} = 2.7 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \approx 3 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (il y a aussi les chicanes).

Le volume de la cavité du caloporteur (côté calandre) est de 1.7 l soit $7 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ s'il s'agit de l'eau.

Capacité thermique du réacteur « vide » (sans les échangeurs)

Le calcul de la masse du réacteur (calandre + plaques supérieure et inférieure + écrous) donne 360 kg environ ($375 \text{ kg} - 2 \cdot 7.5 \text{ kg} = 360 \text{ kg}$). Avec une capacité thermique de l'acier inoxydable 304 de $500 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, on obtient : $(MCp)_{2b} = 18 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Nous répartissons également cette capacité sur chaque échangeur et nous obtenons comme capacité thermique $3 + 7 + 18/2 = 19 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Nous avons ensuite procédé à un contrôle en faisant une identification à partir des mesures du test en dynamique.

Pour cela, nous utilisons le bilan thermique du test en dynamique (Chapitre 3, III.1.2.3). $Q_{2\text{loss}}$ est la différence entre la puissance échangée dans le désorbeur et la puissance effectivement reçu par la solution. Elle correspond donc aux pertes thermiques.

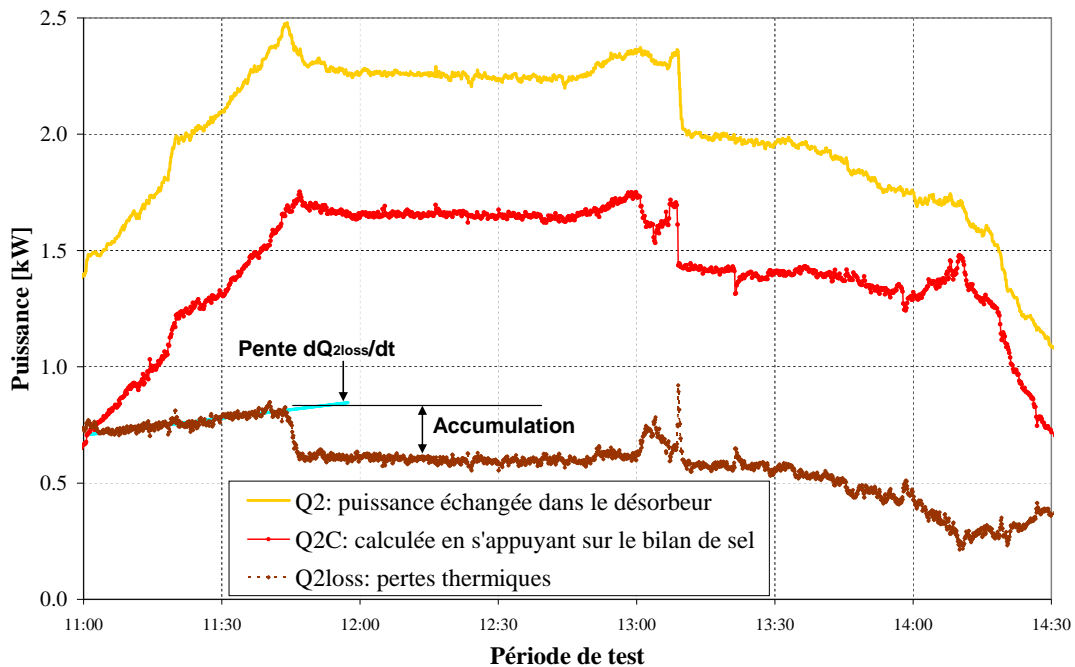


Figure J.1. Identification de la capacité thermique associée au désorbeur en exploitant le test de charge en dynamique.

On peut écrire :

$$Q_{2\text{loss}} = (MCp)_{2sh} \cdot \frac{dT_{2sh}}{dt} + UA_{2sh} \cdot (T_g - T_{ref})$$

Où le premier terme du second membre représente l'accumulation de l'énergie dans la paroi. Le second terme représente les pertes thermiques vers l'ambient, avec T_{ref} = température ambiante et T_g = température moyenne du caloporteur dans le désorbeur (entre entrée et sortie du désorbeur).

Le premier terme, $(MCp)_{2sh} \cdot dT_{2sh}/dt$, est nul lorsqu'on atteint le régime stationnaire, soit à partir de 11h45 environ sur la Figure J.1. On peut ainsi l'évaluer en considérant la différence des pertes entre la fin de la période de montée en température et le régime pseudo-permanent (stagnation de la température à 95°C). Cela conduit à :

$$(MCp)_{2sh} \cdot \frac{dT_{2sh}}{dt} = 0.8 - 0.6 = 0.2 \text{ kW}$$

On peut aussi évaluer le coefficient global de perte thermique, connaissant les températures à l'entrée et à la sortie du désorbeur pendant la période du régime stationnaire :

$$\text{À 12h30, } T_g = \frac{T_{gi} + T_{go}}{2} = 92.9^\circ\text{C}$$

$$Q_{2loss} = UA_{2sh} \cdot (T_g - T_{ref}) = 0.6 \text{ kW d'où } UA_{2sh} = 8 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

Pour approximer la capacité thermique MCp_2 , on fait l'hypothèse que $\frac{dT_{2sh}}{dt} \approx \frac{dT_g}{dt}$

Nous avons alors calculé à partir des données expérimentales, la pente qui vaut $39^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$.

On en déduit que $(MCp)_{2sh} = 19.5 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

Cette valeur confirme l'ordre de grandeur de la valeur calculée précédemment.

Nous retenons donc : $(MCp)_{3sh} \approx (MCp)_{2sh} \approx 19 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

J.2.2. Coefficient UA_{2i}

Pour estimer ce coefficient qui correspond au coefficient de convection du caloporteur sur la paroi externe des tubes, nous avons utilisé la méthode de KERN (voir Annexe F). Nous utilisons le même coefficient sur la paroi interne de la calandre de l'échangeur soit $UA_{2i} \approx 250 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, faute de disponibilité d'une autre corrélation.

J.2.3. Coefficient UA_{2a}

Il représente la conductance de la calandre de l'échangeur :

$$\text{Coefficient } UA_{2a} : UA_{2a} = \frac{2\pi\lambda L}{\ln\left(\frac{De}{Di}\right)} \approx 2500 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

J.2.4. Coefficient UA_{2e}

Ce coefficient correspond à la conductance thermique superficielle à la surface externe de l'isolant. Cette conductance est censée être réduite par la conception de ce type d'isolant (couche mince multi réfléchissant) prétendue comme agissant notamment

par le rayonnement et la convection. Mais ce sujet est très controversé. Nous considérons donc uniquement la convection naturelle de l'air sur la paroi (et donc pas le rayonnement). L'ordre de grandeur du coefficient de convection naturelle de l'air :

$$5\text{-}25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}.$$

$$\text{Coefficient } UA_{2e} : UA_{2e} \approx 25 \cdot 1.25 = 30 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \text{ avec } 25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{Coefficient } UA_{2e} : UA_{2e} \approx 5 \cdot 1.25 = 6 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \text{ avec } 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

La plus grande résistance correspondant à UA_{2e} ($R_{2e} = 1/6 = 0.25 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{W}^{-1}$) étant en série avec celle associée à UA_{2b} ($1.4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{W}^{-1}$), la précision sur le calcul de UA_{2e} n'a pas beaucoup d'importance. Nous retenons ainsi pour ce coefficient la valeur moyenne soit **$UA_{2e} = 20 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$** .

J.2.5. Coefficient UA_{2b}

Ce coefficient correspond à la conductance de la paroi du réacteur et de son isolant. On y associe d'ailleurs l'espace de vapeur basse pression, entre la calandre de l'échangeur et celle du réacteur. Nous estimons que la conductance thermique de l'isolant est très faible par rapport aux deux autres et donc nous la confondons à UA_{2b} .

Conductivité thermique de l'isolant: $0.033 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ [5]

Épaisseur de l'isolant : 29 mm

$$\text{Coefficient de transmission : } U_{2b} \approx \frac{\lambda}{e} = \frac{33}{29} = 1.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{Surface latérale de la calandre du réacteur: } A_{RL} = \pi \cdot D \cdot L = \pi \cdot 0.46 \cdot 0.71 = 1 \text{ m}^2$$

$$\text{Surface des bases de la calandre du réacteur: } A_{RB} = 2 \cdot \left(\pi \cdot \frac{D^2}{4} \right) = 2\pi \cdot \frac{0.615^2}{4} = 0.25 \text{ m}^2$$

$$\text{Coefficient } UA_{2b} : UA_{2b} = 1.1 \cdot (1 + 0.25) = 1.4 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

Les performances de ce type d'isolant sont controversées d'une part, et d'autre part l'isolation n'est pas parfaitement mise en œuvre, notamment en bas du réacteur pour des raisons pratiques. La valeur de UA_{2b} est donc probablement plus grande. Pour une meilleure estimation de cette valeur, nous considérons la valeur du coefficient de transfert thermique globale (pertes) $UA_{2sh} = 8 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ estimée au J.2.1 et les valeurs des différents coefficients qui viennent d'être calculés (UA_{2i} , UA_{2a} , UA_{2e}). Nous trouvons une meilleure estimation de **UA_{2b} soit $15 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$** .

J.3. Réservoir d'eau

J.3.1. Coefficient UA_1

C'est le coefficient d'échange thermique global d'échange de la solution avec le bain thermostaté. Trois conductances sont concernées à savoir la convection de la solution sur la paroi interne (en absence de solide), la conduction dans le verre et la convection de l'eau du bain sur la paroi externe du réservoir.

Propriétés du verre	Unité
Conductivité thermique	$1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
Capacité thermique spécifique	$720 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
Masse volumique	$2.5 \text{ t} \cdot \text{m}^{-3}$

Diamètre interne de la colonne : 0.30 m

Épaisseur : 0.015 m

Hauteur totale de la colonne : 1.00 m

Hauteur du bain autour du réservoir : 0.85 m

Hauteur de solution : 0.65 – 0.75 m

On en déduit :

Masse de la colonne : 38 kg

Capacité thermique de la colonne : $27 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$

Conductance thermique de la colonne: $UA_{\text{verre}} = 50 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$

Pendant le fonctionnement du procédé, on a une convection forcée du liquide de part et d'autre du verre. Nous faisons l'hypothèse que le coefficient de transmission thermique du verre est faible ($67 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) devant les coefficients de convection des liquides de part et d'autre de la paroi ($300\text{-}18000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ [6]).

J.3.2. Temps de séjour τ

Le temps de séjour moyen de la solution dans le réservoir de stockage est défini comme le rapport du volume de solution situé entre le point d'entrée de solution dans le réservoir et la surface de la solution sur le débit moyen de solution :

$$\tau = \frac{\text{Volume moyen de solution au-dessus de l'entrée}}{\text{Débit moyen de solution}}$$

Une telle définition suppose un volume mort entre le fond du réservoir et le niveau de l'entrée de solution dans le réservoir (environ 20 cm dans notre cas, Figure J.1). Comme la mesure de niveau dans le réservoir de solution ne fonctionne pas correctement, au début de chaque journée ou test, nous relevons la hauteur de solution dans le réservoir pour pouvoir en évaluer le volume approximatif. Ce sont ces valeurs que nous utilisons pour calculer le volume fonctionnel et pour en déduire le temps de séjour.

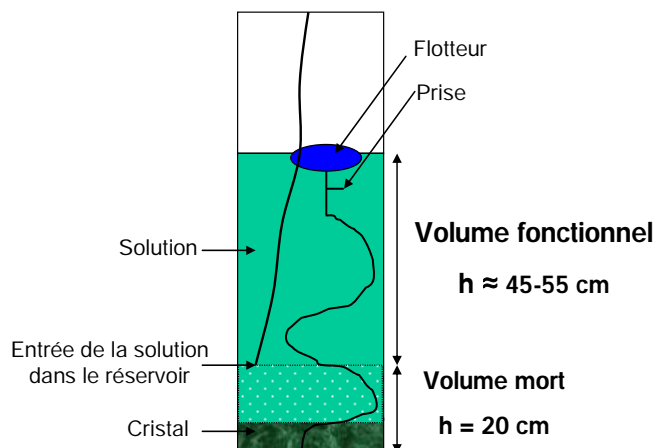


Figure J.2. Définition du volume utilisé pour l'évaluation du temps de séjour.

J.4. Tubes (connexion des organes)

Évaluation du coefficient thermique de pertes :

On néglige la résistance thermique du tube en acier inoxydable (ép. = 1 mm) et celle due à la convection de la solution à la paroi devant celle de l'isolant.

Conductivité thermique de l'isolant : $0.04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$

Épaisseur : 13 mm

Diamètre intérieur : 9 mm

Longueur du tube 1-2 : $L_{12} = 1.70 \text{ m}$

$$\text{On obtient : } UA_{12} = \frac{2\pi\lambda L}{\ln\left(\frac{de}{di}\right)} = 0.3 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

Cette valeur est faible comparée à celle déduite de mesures de températures faites sur le tubes, soit $1.5 \text{ W} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Ceci peut s'expliquer par une mauvaise mise en place des isolants ou encore leur ancienneté.

Références

- [1] Projet IngéMéca.org. Données techniques des matériaux, RDM et éléments finis: Propriétés des aciers. 2011 Nov 24 [Available from: www.ingemeca.org/docs/materiaux/aciers/aciers.xls.
- [2] Wannitube. Caractéristiques des tubes en acier noir. 2011 Nov 24 [Available from: http://www.wannitube.fr/sites/wannitube/IMG/pdf/Caracteristiques_composants_WANNIPIPE.pdf.
- [3] AK Steel. 304/304L Stainless steel data sheet. 2007 Nov 24 [Available from: http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/304_304L_Data_Sheet.pdf.
- [4] Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages. Les laitons. http://www.cuivre.org/contenu/docs/doc/pdf/metallurgie/03_laitons.pdf
- [5] KdB Isolation. Expert 50 - Fiche technique: Isolant multicouche réflecteur. 2011 Nov 24 [Available from: <http://www.kdb-isolation.com/index.php/fr/professionnels/produits-minces-reflechissants-pare-vapeur/expert-50/fiche-technique>.
- [6] Kreith F, Manglik RM, Bohn MS. Principles of Heat Transfer. 7th ed. Stamford (USA): Cengage Learning-Engineering, 2010